

N° D'ORDRE
180

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Stanislas TEICHNER

Ingénieur Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherches

au Centre National de la Recherche Scientifique

**PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE DE LA CONSTITUTION
DE CATALYSEURS PAR ADSORPTION DE GAZ
A BASSE TEMPÉRATURE. APPLICATION A DES
MASSES DE CONTACT DE LA SYNTHÈSE FISCHER.**

**DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.**

Soutenues le 4 Octobre 1950 devant la Commission d'examen

MM. H. LONGCHAMBON	Président.
M. PRETTRE	} Examineurs.
R. BERNARD	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gaillardon, 42

—
1950



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0009

N° D'ORDRE
180

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Stanislas TEICHNER

Ingénieur Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherches

au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE DE LA CONSTITUTION
DE CATALYSEURS PAR ADSORPTION DE GAZ
A BASSE TEMPÉRATURE. APPLICATION A DES
MASSES DE CONTACT DE LA SYNTHÈSE FISCHER.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 Octobre 1950 devant la Commission d'examen

MM. H. LONGCHAMBON	Président.
M. PRETTRE.....	} Examineurs.
R. BERNARD.....	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

—
1950

N. DORDRE
180

THÈSES
PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Stanislas TRICHER

Ingénieur Chimiste E.C.P.A.
Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE DE LA CONSTITUTION
DE CATALYSEURS PAR ABSORPTION DE GAZ
A BASSE TEMPÉRATURE. APPLICATION A DES
MASSES DE CONTACT DE SYNTHÈSE FISCHER.
DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 Octobre 1950 devant la Commission d'examen

Président. M. H. LONGCHAMRON
Examinateurs. M. PRETTE
R. BERNARD

LYON
BOSSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42
1950

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

Doyen

M. DOUIN.

Assesseur.

M. EYRAUD.

Doyen Honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT.

DULAC.

VANEY.

MEUNIER Louis.

MM. SIRE.

FROMAGEOT.

LOCQUIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.

DOUIN, Botanique.

DEJARDIN, Physique.

SOLLAUD, Zoologie.

THIBAUD, Physique Atomique.

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

THORAL, Géologie.

DOEUVRE, Chimie Organique.

CORDIER, Physiologie.

PRETTRE, Chimie Industrielle.

KUHNER, Botanique.

COURTY, Chimie-Physique.

MALECOT, Mécanique rationnelle.

PARIS, Chimie Minérale.

AUMERAS, Chimie.

BERNARD, Physique.

VIRET, Géologie.

BENARD, Chimie.

COLONGE, Chimie.

Maîtres de conférences et chargés de cours.

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.

MEUNIER Paul, Chimie Biologique.

GILLES, Botanique.

JANIN, Physique

MOUSSA, Physique.

WAUTIER, Zoologie.

Mme CHAIX, Chimie Biologique.

MM. BRACONNIER, Mathématiques.

NIGON, Zoologie.

MENTZER, Chimie biologique.

Chargés de cours complémentaires.

MM. STRIFFLING, Météorologie.

PELLETIER, Géologie.

Mme FIASSEON, Zoologie.

GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique.

MM. PENNANEAC'H, Mathématiques.

GAUTHIER J., Chimie.

MAZENOT, Géologie.

GAUTHIER H., Géologie.

MURET, Botanique.

M. FIASSEON, Zoologie.

Secrétaire.

M. ROUX.

A MON MAITRE

A MA MERE,

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

A MA FEMME

A MES BEAUX-PARENTS

A MES AMIS BEYSSAC

1^{re} THESE

ETUDE DE LA CONSTITUTION DE CATALYSEURS PAR ADSORPTION DE GAZ

A BASSE TEMPERATURE.

APPLICATION A DES MASSES DE CONTACT DE LA SYNTHÈSE FISCHER.

INTRODUCTION

On appelle catalyse de contact l'ensemble des processus grâce auxquels les transformations subies par des réactifs fluides, liquides ou gazeux, ont lieu à l'interface du catalyseur solide.

La mesure de l'aire superficielle des catalyseurs est d'un intérêt primordial car on conçoit facilement que le nombre de molécules réagissantes par unité de temps peut dépendre de l'étendue de la surface que la masse de contact offre aux réactifs. Ainsi, même si toute la surface n'est pas active, l'aire des plages actives a plus de chance d'être importante quand la surface développée est plus grande.

D'autre part, les mesures de l'aire superficielle effectuées parallèlement à celles de l'activité catalytique permettent de choisir les traitements physiques ou chimiques qui, tout en ayant ou non de l'influence sur l'aire superficielle du catalyseur, sont capables d'améliorer la qualité ou l'étendue de la surface active, se traduisant par une amélioration de l'activité catalytique par unité de surface.

Enfin les mesures de surfaces spécifiques permettent de suivre l'évolution d'un catalyseur au cours de sa préparation, réduction, régénération, etc... ainsi que d'obtenir des renseignements précis sur sa constitution. C'est essentiellement à l'étude des évolutions de texture et de constitution de masses de contact au cours de leur élaboration qu'ont été consacrés les travaux résumés dans le présent mémoire.

Il existe plusieurs méthodes de détermination des surfaces spécifiques, cependant la plus satisfaisante est la méthode de Brunauer, Emmett et Teller, appelée par abréviation "méthode B.E.T." (15), car elle présente l'avantage de s'appliquer indifféremment aux solides finement divisés ou poreux. Elle consiste en une détermination de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide étudié, à une température voisine du point d'ébullition du gaz. L'isotherme d'adsorption obtenue, a le plus souvent une forme en S. Elle débute aux faibles pressions par une portion tournant sa concavité vers l'axe des pressions et qui correspond à l'établissement d'une couche unimoléculaire du gaz adsorbé physiquement à la surface de l'adsorbant. Cette portion de l'isotherme est suivie, aux pressions moyennes, d'une portion sensiblement linéaire où intervient la formation de plusieurs couches adsorbées. Enfin, aux pressions élevées, la concavité de la courbe se tourne vers l'axe des volumes adsorbés. Dans le cas des corps poreux, l'adsorption multimoléculaire qui se poursuit peut être compliquée par le phénomène de condensation capillaire. L'isotherme de cette forme est dite du type II (16).

Le problème de la mesure de surface est ramené à la détermination sur l'isotherme du point correspondant à une couche unimoléculaire adsorbée complète. Le produit du nombre de molécules adsorbées dans cette couche par la section moyenne de la molécule à l'état adsorbé (condensé) donne la valeur absolue de l'aire superficielle.

Le choix du point de l'isotherme correspondant à la valeur du volume de gaz adsorbé en couche unimoléculaire fut d'abord empirique (méthode du point A et du point B) (13)(14), mais par la suite, la théorie de l'adsorption multimoléculaire (15) a conduit à l'établissement d'une équation (a) représentative de l'isotherme :

$$(a) \quad v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) [1 + (c-1) \cdot p_0]}$$

où v est le volume de gaz adsorbé à la pression p , v_m le volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche unimoléculaire complète, c une constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz, et p_0 , la tension de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.

Le volume v_m peut être aisément déterminé à l'aide de la transformée linéaire (b) :

$$(b) \quad \frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Quand ces équations sont vérifiées par l'expérience, en portant $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$ selon (b), on doit obtenir une droite dont la pente est $\frac{c-1}{v_m c}$, l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_m c}$, et d'où il est facile de cal-

culer v_m . En fait, le domaine de vérification est souvent limité aux pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35, mais dans la plupart des cas, la couche unimoléculaire est formée bien avant d'atteindre la pression relative de 0,2 ou 0,3.

Des modifications ultérieures de l'équation de B.E.T. (1)(4) ont permis d'étendre le domaine de validité de cette équation jusqu'à des pressions voisines de la saturation. Mais ces équations plus complexes n'offrent qu'un intérêt théorique et les mesures les plus récentes d'aires superficielles s'appuient toujours sur l'équation originale de B.E.T.

Connaissant la valeur du v_m volume adsorbé en couche unimoléculaire et σ_m section moyenne de la molécule à l'état adsorbé, on calcule la surface recouverte par l'adsorbat à l'aide de l'équation (c) :

$$(c) \quad S_t = \frac{\sigma_m v_m \cdot N}{V_N}$$

où N est le nombre d'Avogadro et V_N le volume molaire. La surface spécifique de la substance étudiée est :

$$S = \frac{S_t}{P}$$

où P est la masse actuelle de l'échantillon.

Le seul adsorbat qui donne entière satisfaction est l'azote employé à la température de -195°C . En effet, ce gaz ne présente à cette température

ni phénomène d'adsorption chimique (23) ni changement de phase (26). De plus, si on utilise pour l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote la valeur de 16,2 Å, calculée à partir de la densité à l'état liquide à -195°C (14), les surfaces spécifiques obtenues sont en excellent accord avec celles que l'on calcule à l'aide de l'équation de Harkins et Jura (33) dans laquelle n'intervient pas l'aire de la section moyenne de la molécule de l'adsorbat.

La mesure d'une surface spécifique par la méthode d'adsorption de gaz à basse température doit être précédée d'un "nettoyage" de la surface du solide de tout gaz ou vapeur adsorbé antérieurement. Dans ce but, il est nécessaire de soumettre le solide étudié à un traitement thermique approprié, sous vide poussé.

De ce fait, d'après M. Prettre, les mesures des surfaces spécifiques des adsorbants et des catalyseurs peuvent parfois être d'une interprétation délicate dans le cas où l'on utilise ces solides au terme d'opérations n'ayant pas les mêmes effets que ce traitement thermique particulier (52).

Certains gaz donnent lieu, même à basse température, à un phénomène d'adsorption chimique qui se superpose à l'adsorption physique. Ce fait peut servir à évaluer l'importance de la surface active. Ainsi Emmett et Brunauer (23) ont montré que le gaz carbonique à -78°C s'adsorbe chimiquement sur les constituants alcalins des catalyseurs de la synthèse d'ammoniac alors que l'oxyde de carbone à -183°C ne s'adsorbe que sur le constituant métallique (fer) de ces catalyseurs. Le rapport des volumes d'un gaz adsorbés physiquement et chimiquement en couche unimoléculaire définit la fraction de la surface qui est recouverte par le constituant responsable de l'adsorption chimique du gaz employé.

Notre travail a été principalement consacré à l'examen de catalyseurs de la synthèse Fischer-Tropsch, dont la structure et la texture avaient été jusqu'alors très peu étudiées. Leurs méthodes de préparation comme leur composition avaient été sélectionnées de façon empirique (31). Cependant, une étude préliminaire de certains constituants de ces catalyseurs s'est avérée nécessaire. Les masses de contact utilisées dans les synthèses et les transformations catalytiques sont, pour la plupart, formées d'un nombre relativement élevé des constituants qui sont habituellement classés en trois catégories :

1) les constituants actifs auxquels est attribué l'essentiel de l'activité catalytique,

2) des substances à peu près inertes (matériaux communs et peu coûteux) appelés "supports" qui furent longtemps et souvent à juste titre, tenues pour incapables de se combiner aux autres constituants, comme d'influer seules sur l'opération catalytique,

3) des individualités introduites à plus faible dose dont la présence, ainsi que l'expérience le révèle, exalte ou prolonge l'action désirée de la masse de contact et qui, pour cette raison, sont appelées "promoteurs".

Cette interprétation peut s'appliquer aux catalyseurs les plus usuels de la synthèse Fischer, tels ceux utilisés au cours de cette étude, dont le constituant actif est le nickel, le support le kieselguhr, et dans lesquels les individualités que l'on peut qualifier de promoteurs sont l'alumine et l'oxyde de manganèse.

Mais quelques observations déjà anciennes, et surtout les études systématiques récentes de telles masses de contact imposent d'atténuer les distinctions qu'établit une telle classification.

On sait depuis longtemps déjà que les catalyseurs constitués par un oxyde métallique réductible déposé sur support de kieselguhr sont plus difficiles à réduire que les oxydes purs de mêmes métaux. De Lange et Visser (22) ainsi que Craxford (19)(20) ont interprété ce fait comme l'indice d'un certain état de combinaison entre support et constituant actif. De plus de Lange et Visser ont signalé que les diagrammes de rayons X des catalyseurs NiO-kieselguhr possèdent certaines analogies avec ceux des hydrosilicates synthétiques de nickel. Ceux-ci présentent une structure lamellaire, les feuillets étant constitués par des couches tétraédriques alternées de groupements SiO_4 et $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ces couches d'abord désorganisées peuvent s'ordonner parallèlement, comme dans les silicates naturels tels que la montmorillonite, lorsqu'on soumet la préparation à divers traitements thermiques en milieu aqueux à différents pH (22).

D'autre part, les travaux de Mme Longuet-Escard (39) révèlent la facilité avec laquelle l'hydroxyde de nickel et l'alumine ou la silice peuvent se combiner en phase aqueuse. Trambouze (64) a mis en évidence l'existence de ces combinaisons dans nos catalyseurs Fischer, et montré à quels stades du procédé d'élaboration de ces masses de contact se forment successivement aluminate et silicate hydratés de nickel.

Les mesures des surfaces spécifiques des catalyseurs Fischer par la méthode d'adsorption d'azote à basse température, effectuées par de Lange et Visser (22) et par Anderson (66) accusent des valeurs plus importantes que celles calculées en admettant que les surfaces spécifiques des constituants sont additives. De Lange et Visser supposent qu'avec la formation des feuillets de silicate de nickel il y a apparition de larges surfaces accessibles aux molécules de gaz servant à mesurer l'aire superficielle. Les feuillets d'hydroaluminate de nickel dont la présence dans nos masses de contact a été mise en évidence par Trambouze (68) pourraient également offrir des surfaces importantes.

Ces diverses constatations soulignent l'intérêt qu'il y a à étudier les possibilités de réaction d'un support de kieselguhr réputé "inerte" avec les constituants basiques des catalyseurs, ainsi que l'incidence qu'une structure feuilletée peut avoir sur la surface développée.

Dans ce mémoire, après une brève description des appareils utilisés et du mode opératoire (Chapitre I), nous exposerons les résultats de l'étude des différents kieselguhrs utilisés comme support et susceptibles de fournir la silice nécessaire à la formation des silicates (Chapitre II).

Le rôle joué par une structure feuilletée de silicate dans le développement de la surface spécifique est abordé dans le Chapitre III consacré à l'examen d'un silicate naturel de structure connue : la montmorillonite, qui est en même temps un agent catalytique d'une grande importance (cracking, polymérisation, etc..).

L'évolution de la texture des catalyseurs au cours de leur préparation, les mesures de la surface spécifique des catalyseurs préparés suivant des méthodes différentes ou à partir de matières premières différentes (facteurs influant sur la constitution finale du catalyseur) font l'objet du Chapitre IV.

L'étude particulière d'un aluminat de nickel, un des constituants des catalyseurs Fischer, doté lui-même d'une bonne activité catalytique dans la synthèse Fischer, est décrite au chapitre V .

Enfin, le chapitre VI est consacré à l'étude de la surface active de ces catalyseurs par la méthode de l'adsorption chimique de l'oxyde de carbone.

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université de Lyon.

Qu'il nous soit permis ici d'exprimer notre vive et profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Prettre, pour ses conseils judicieux et la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée. Nous tenons à souligner la part qui lui revient dans l'inspiration de ce travail et dans la critique des résultats.

Notre entière gratitude va à Monsieur M. Mathieu, Directeur Scientifique à l'O.N.E.R.A., notre parrain auprès du Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'intérêt, les conseils et l'appui qu'il nous a constamment témoignés, et nous sommes également heureux d'exprimer les mêmes sentiments à Monsieur l'Ingénieur Général Desmaroux, Directeur du Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat.

Nous avons une dette de reconnaissance envers Monsieur Ch. Eichner, Chef du Laboratoire à l'époque où ce travail fut commencé, ainsi qu'envers Monsieur le Professeur R. Bernard, Directeur du Laboratoire d'Optique Electronique de l'Université de Lyon, et Monsieur Pernoux son élève et notre ami, et nous les remercions de l'aide et de l'intérêt qu'ils n'ont cessé de porter à cette étude et de tous les conseils et suggestions dont nous avons largement profité.

Nous tenons également à souligner le concours que nous ont apporté M.J. Mering, Mme J. Longuet-Escard et les chercheurs du Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, concours sans lequel ces recherches n'auraient pu être entreprises.

Monsieur le Professeur H. LONGCHAMBON, Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences, dont les travaux ont été pour nous un guide précieux, a bien voulu accepter la présidence de notre jury, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Enfin, nous voulons remercier ici Monsieur le Professeur P.H. Emmett, Senior Fellow du Mellon Institute of Industrial Research à Pittsburgh (U.S.A.) d'avoir bien voulu se prêter à l'examen et à la discussion de nos résultats lors de son récent séjour à Lyon.

Ce travail a pu être réalisé et mené à bien grâce à l'appui du Centre National de la Recherche Scientifique, qui en plus de notre bourse a accordé à notre laboratoire les subventions nécessaires à la réalisation de nos appareils. Nous prions Monsieur le Directeur du Centre et Messieurs les Membres de la Commission de Chimie-Physique et Minérale de trouver ici l'expression de notre gratitude.

CHAPITRE I

APPAREILLAGES ET METHODES EXPERIMENTALES

Nos recherches ayant débuté en 1945, nous croyons être le premier à avoir utilisé en France la méthode B.E.T. de mesure des surfaces spécifiques. L'emploi si tardif de cette technique dans notre pays est la conséquence des événements de guerre.

La figure 1 donne le schéma général de l'appareil reproduit sur la figure 2. L'ensemble est supporté par une armature en fers ronds fixée à une table basse; l'accessibilité à tous les organes est ainsi très aisée.

L'appareil est formé des quatre groupes principaux d'organes: le système d'adsorption proprement dit, le thermomètre à pression de vapeur pour la mesure des basses températures, la pompe Tüpler de récupération des gaz, le groupe à vide comprenant la pompe à diffusion et la pompe à palettes, auxquels s'ajoutent de nombreux accessoires: dispositifs thermostatiques, pompes à circulation d'eau à température constante, etc..

L'intérêt sans cesse grandissant accordé à juste titre à la méthode B.E.T. rend nécessaire une description assez complète de cet appareillage et de son mode d'emploi. Nous espérons ainsi éviter de longs tâtonnements aux futurs utilisateurs de cette méthode, aussi bien que la mise sur le marché d'installations mal adaptées au but cherché.

Le récipient d'adsorption A est d'un modèle particulier représenté en détail sur la figure 3. Il dérive de l'ampoule à adsorption imaginée par Anderson (2). L'adjonction du rodage femelle latéral auquel s'adapte un rodage mâle prolongé par un tube fermé qui diminue l'espace mort, permet un remplacement aisé des échantillons et évite tout réétalonnage du volume de l'ampoule. En effet, dans nos premières expériences le tube latéral par lequel on introduit la substance à étudier, était soudé pour chaque opération, et le volume de l'ampoule variait de ce fait. Par contre, le modèle de la figure 3, étalonné une fois pour toutes, peut être employé comme densimètre à hélium. Le robinet un peu particulier qui termine l'ampoule permet d'opérer la réduction des catalyseurs in situ, en faisant circuler l'hydrogène à une température convenable. L'ampoule est raccorder à l'appareil d'adsorption par un rodage de faible diamètre. De cette façon, il est possible d'isoler et de peser le solide étudié, afin de suivre les variations de poids provoquées par divers traitements.

Le gaz à adsorber est stocké dans une burette thermostatisée de 100 cm³ (B₁) (fig.1) graduée en 0,2 cm³ et permettant les lectures de volume avec la précision de 0,1 cm³. Le robinet R₁ isole la burette du reste du système. Le niveau de mercure variable limite le volume du gaz dans la burette.

L'adjonction d'un tube en U partiellement rempli de mercure (GD) permet d'opérer aisément à volume constant. La branche gauche G de ce tube est constituée par une petite burette de 20 cm³ de capacité et 50 cm de longueur, graduée en 0,04 cm³. La branche droite D est un tube de même section que la burette G. Elle est reliée au manomètre à mercure M₁ et communique par le robinet R₃ soit avec le groupe à vide, soit avec l'atmosphère.

La burette de compensation B₂, de volume variable, permet de faire

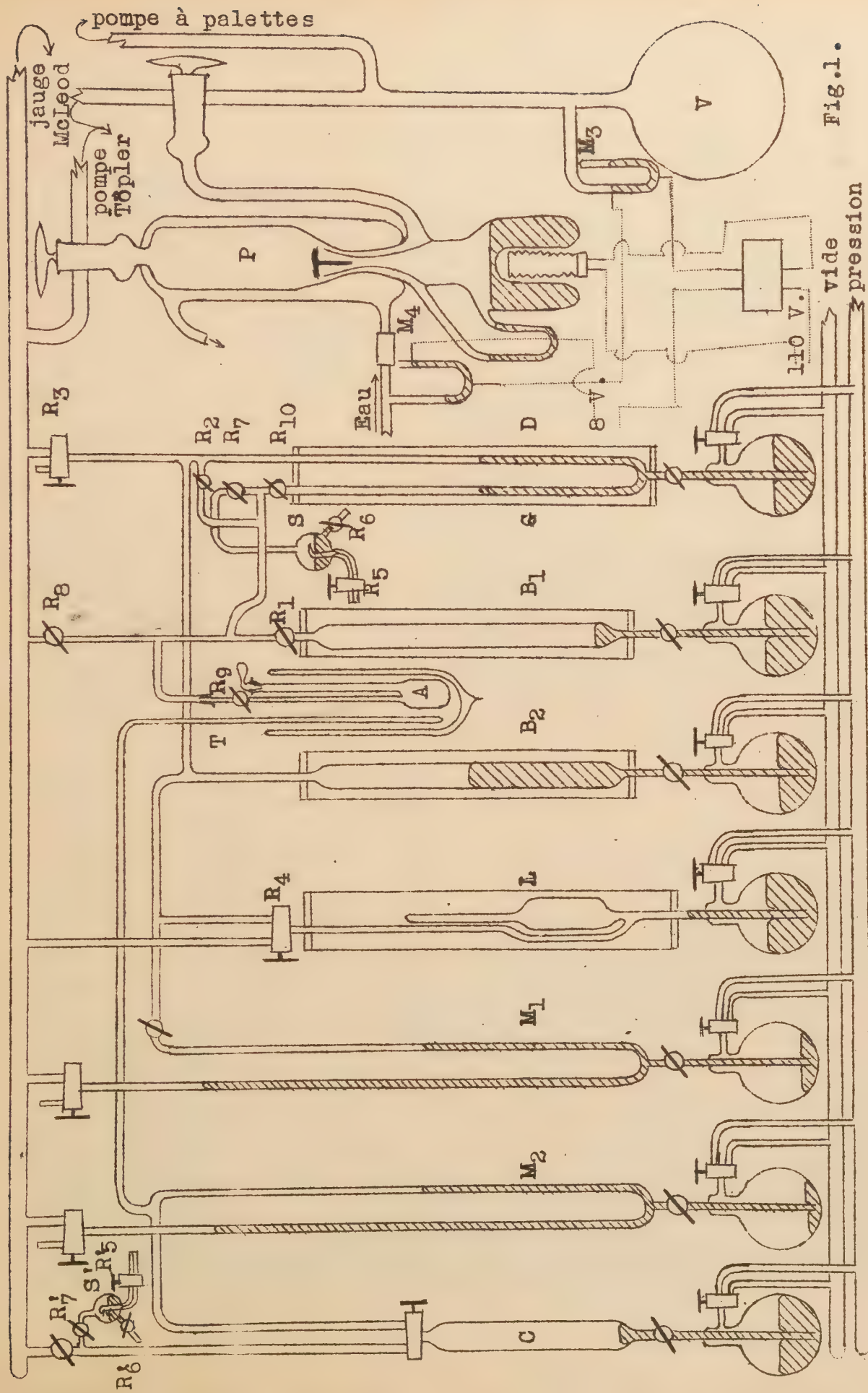
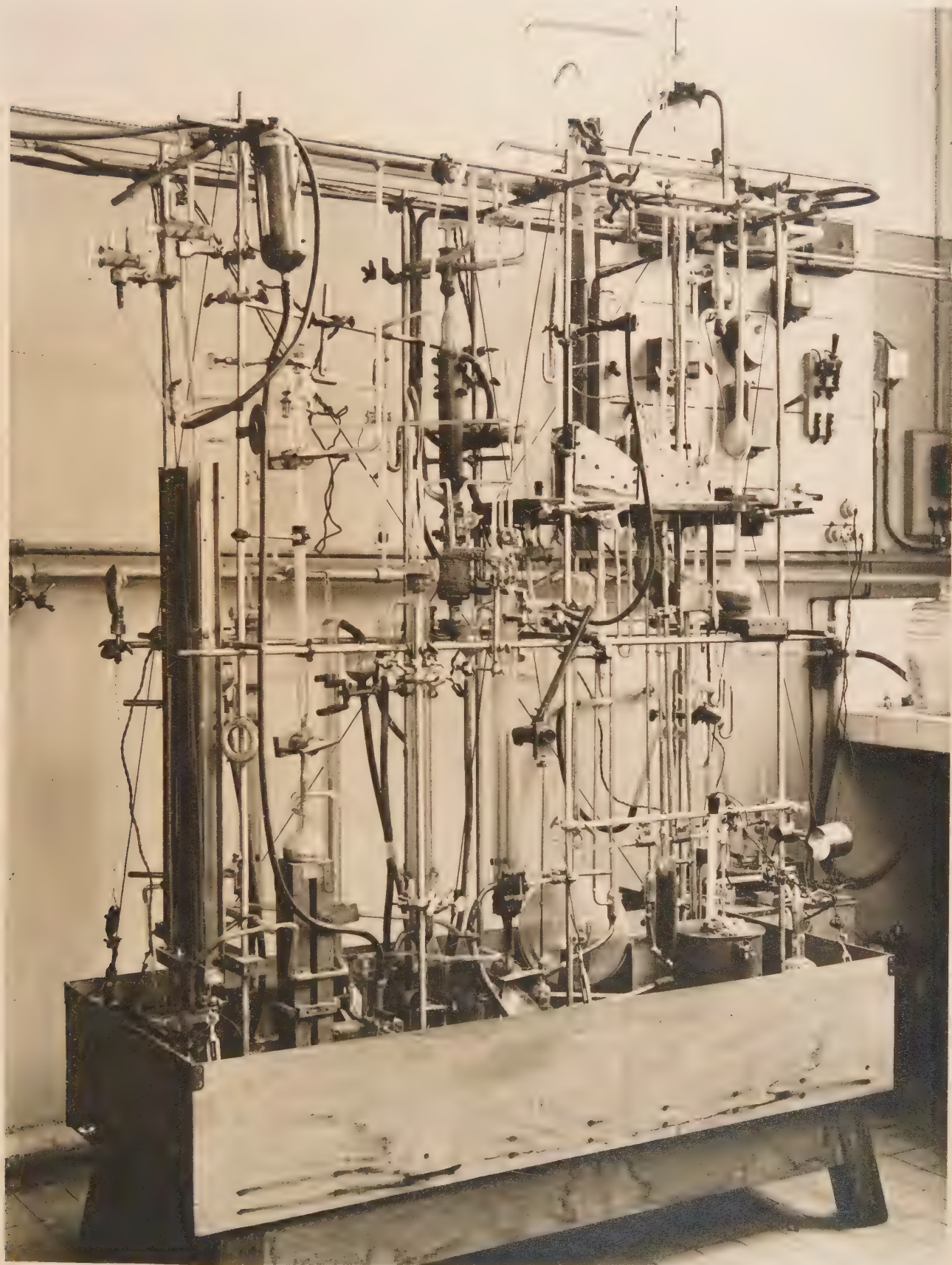


Fig. 1.





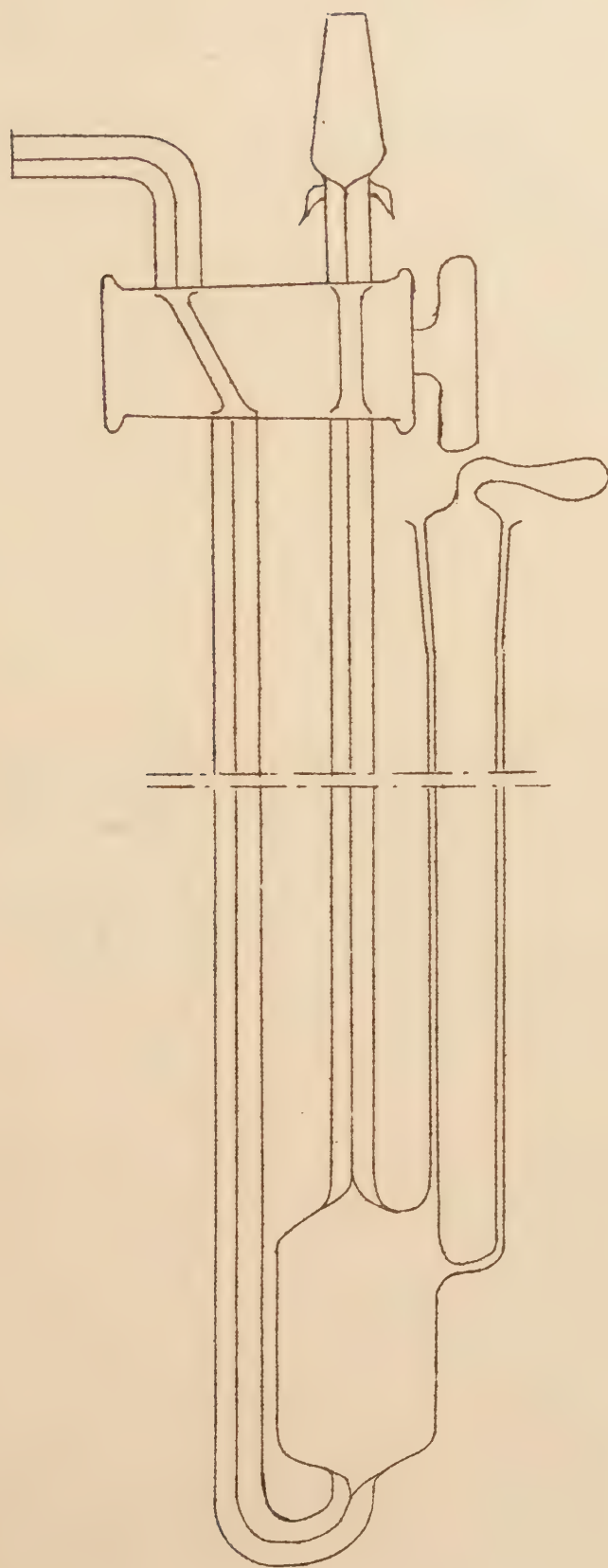


Fig.3. Ampoule à adsorption et densité à hélium.

varier aisément la pression dans la branche D et le manomètre K_1 . Les pressions de 55 à 800 mm. sont lues sur le manomètre M_1 avec un cathétomètre qui donne le dixième de millimètre. Les pressions au-dessous de 55 mm. sont déterminées à l'aide d'une petite jauge MacLeod L, dont le volume est de $10 + 1 \text{ cm}^3$.

Le volume de la tubulure de cette jauge portant la graduation en millimètres ne peut être tenu pour négligeable par rapport au volume total dans lequel se trouve le gaz dont on veut mesurer la pression. La méthode classique d'emploi de la jauge comprimerait ce gaz. Pour éviter cet inconvénient, nous avons disposé le robinet R_4 qui met la jauge en communication d'abord avec la pression à mesurer, puis, une fois le gaz isolé dans la jauge par montée du mercure, avec le groupe des pompes à vide. Il en résulte que si X est la pression inconnue à mesurer, si h est la différence en millimètres entre les deux niveaux de mercure de la jauge, et V_a et V_b les volumes du gaz dans la jauge avant et après la compression, au lieu d'employer l'équation habituelle :

$$X = \frac{(X + h)V_b}{V_a} = \frac{h V_b}{V_a - V_b}$$

il faut utiliser l'expression :

$$X = \frac{h V_b}{V_a}$$

Le dispositif G D a deux utilisations; d'une part G sert d'appareil de mesure du volume de gaz, la burette B_1 jouant alors le rôle de réserve de gaz; d'autre part, il est utilisé en tant qu'appareil de zéro permettant de vérifier l'égalité des pressions par l'égalité des niveaux de mercure dans les deux branches du tube en U. Le gaz à adsorber remplit ainsi toujours le même volume durant les lectures de pression, ce qui facilite la manipulation et simplifie le calcul des volumes adsorbés. La branche gauche G communiquant par l'intermédiaire d'un tube capillaire de 1,5 mm. de diamètre, d'une part avec l'ampoule à adsorption A et d'autre part avec la burette B_1 , contient le gaz à adsorber. La branche droite D contient de l'air dont la pression lue sur le manomètre M_1 est identique pour l'égalité des niveaux de mercure dans G et D, à celle du gaz dans la partie gauche du dispositif.

Avant l'expérience, les deux branches du tube en U sont mises en communication par l'intermédiaire du robinet R_2 , ce qui a pour effet d'établir la même pression des deux côtés. Le niveau de mercure dans ce système est arrêté à une graduation choisie de la burette G. Une lunette-viseur à réticule permet de repérer le ménisque avec beaucoup de précision. Le robinet R_2 est ensuite fermé et, pour toutes les mesures de pression du gaz employé, on établit l'égalité des niveaux de mercure dans l'U par l'intermédiaire du robinet R_3 ou de la burette B_2 . A l'aide du manomètre M_1 ou de la jauge L on mesure la pression de l'air rendue ainsi égale à celle du gaz à adsorber.

La température du cryostat à azote liquide où est immergée l'ampoule A durant l'expérience d'adsorption, est mesurée à l'aide d'un thermomètre à pression de vapeur d'oxygène. Le tube fermé T contenant l'oxygène (fig.1) plonge dans le bain d'azote liquide aux côtés de l'ampoule A. Il est relié à la burette C et au manomètre à mercure M_2 . La lecture au cathétomètre des indications de ce manomètre fournit directement la pression de l'oxygène liquide à la température de l'expérience. A l'aide du diagramme de la tension de vapeur d'oxygène en fonction de la température (56), la valeur de cette variable est immédiate-

ment déduite de la pression mesurée.

On a établi d'autre part la courbe donnant les tensions de vapeur d'azote en fonction de la tension de vapeur d'oxygène. Ainsi le thermomètre à oxygène permet de définir la température du bain d'azote liquide aussi bien que la pression de vapeur de l'azote (p_0) nécessaire pour le calcul de la pression relative (p/p_0).

Dans la plupart de nos expériences, la température du bain d'azote liquide variait de $-195^{\circ}6$ à $-195^{\circ}1$ et rarement davantage.

Le dispositif à faire le vide se compose d'une pompe à palettes donnant un vide préliminaire de 0,1 mm., d'une pompe à diffusion P qui fournit un vide élevé (10^{-3} mm Hg) et d'une jauge de MacLeod de 100 ± 1 cm³. Un ballon V de 5l. permet de faire fonctionner la pompe à diffusion sans l'intervention constante de la pompe à palettes.

En cas de rupture d'une canalisation de vide, un manomètre à contact M_2 interrompt, grâce à un relais, le circuit de chauffage de la pompe à diffusion. Un manomètre à pression d'eau M_4 joue le même rôle si la circulation d'eau dans la jaquette de refroidissement de la pompe à diffusion est insuffisante.

Le système de récupération des gaz (hélium par exemple) est constitué par la pompe Töpler automatique actionnée par un alternateur des pressions (71).

Pour introduire les gaz dans l'appareil évacué nous avons imaginé le dispositif S représenté en détail sur la figure 4. Le tube capillaire et le robinet R_5 sont garnis de mercure et le vide est fait dans le système par R_7 . Les gaz purs pour l'expérience peuvent être stockés dans une pipette à gaz, dont le tube capillaire et le robinet sont également garnis de mercure; on adapte alors avec un tube de caoutchouc le tube capillaire de la pipette au tube capillaire inférieur du dispositif S. Grâce au tube interne coudé, le mercure qui garnit le capillaire et le robinet R_5 du dispositif S s'écoule au fond de la boule qui est évacuée de temps en temps par le robinet R_6 .

Le fonctionnement de tous les appareils accessoires (four électrique, thermostat à circulation d'eau, etc..) est rendu aussi automatique que possible. Ainsi la température du four est maintenue constante soit à l'aide de thermomètres à contact (pour des températures de 50° à $300^{\circ}C$), soit à l'aide d'un régulateur Chevenard à dilatation (pour des températures supérieures à 300°). L'eau envoyée dans les jacquettes thermostatiques des burettes est maintenue à $25^{\circ}C$ avec une précision de $0,1^{\circ}C$ grâce à un thermostat muni d'un régulateur à toluène-mercure (30).

La surveillance des appareils électriques est facilitée par l'emploi des feux de contrôle, qui, avec toutes les commandes électriques, sont réunis sur un même tableau mural.

L'azote liquide, ainsi que l'azote gazeux pur à 99,99 %, nous ont été fournis par la Société l'Air Liquide. L'azote gazeux est livré dans les bouteilles d'acier et nous l'avons utilisé après desséchage sans autre purification.

L'hélium à 98,2 % servant aux mesures de densité et d' "espace mort"

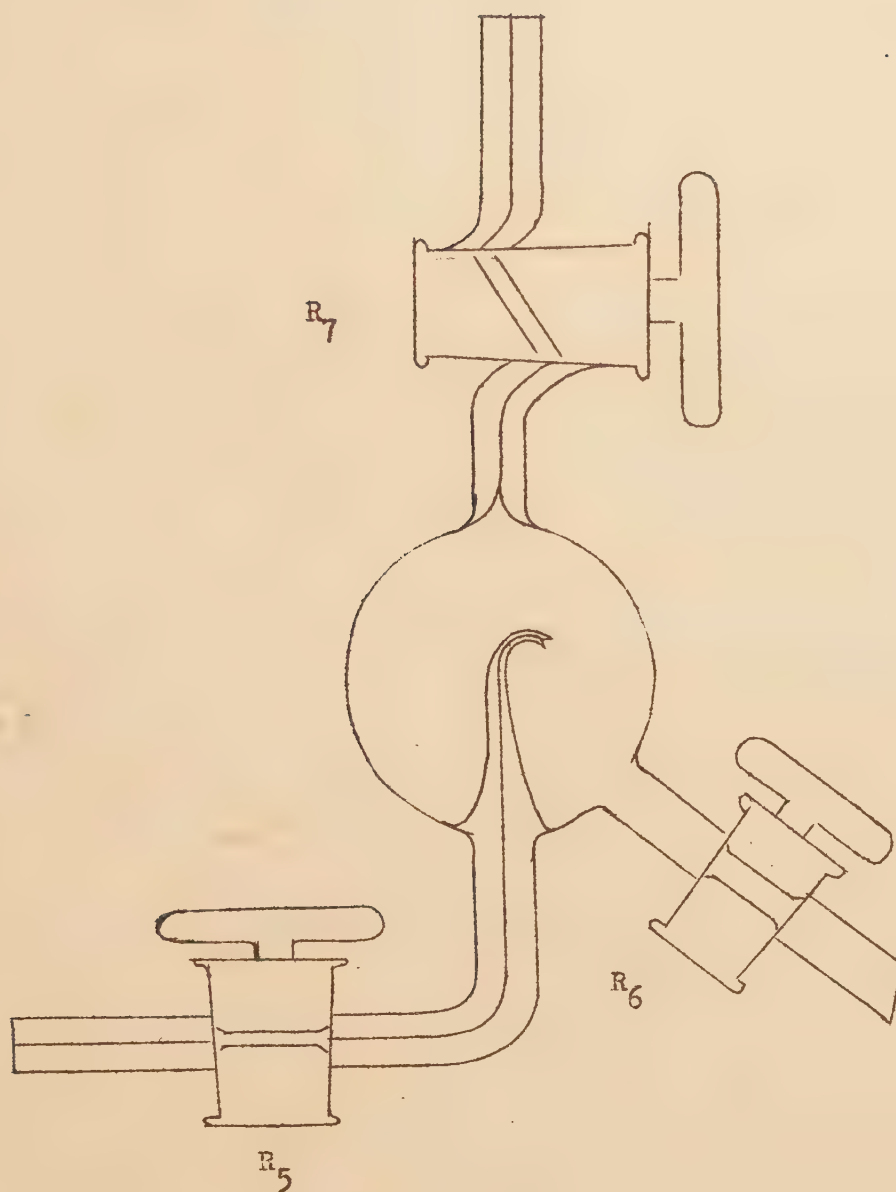


Fig.4. Appareil d'admission de gaz.

provient de l'Ohio Chemical Co, et il est purifié par passage sur le charbon actif à la température de l'azote liquide (+).

Le butane normal à 99,99 % que nous avons employé dans quelques expériences provient de la Philips Hydrocarbon Co (+).

L'oxyde de carbone utilisé pour les études de chimisorption a été préparé par action de l'acide sulfurique sur l'acide formique (30).

L'oxygène employé dans le thermomètre à pression de vapeur a été également préparé au laboratoire par décomposition d'eau oxygénée très pure en présence de bioxyde de manganèse pur.

Avant toute expérience d'adsorption, chaque solide est soumis à un traitement sous vide à une température bien déterminée (mentionnée chaque fois au cours de cet exposé) en vue de "nettoyer" la surface des gaz et vapeurs adsorbés antérieurement. Sauf indication contraire, ce traitement a été poursuivi jusqu'à obtention d'un poids constant. Le départ, au cours de cette opération, des gaz adsorbés ou éventuellement combinés, et notamment de la vapeur d'eau, se traduit par une perte de poids qui, suivie en fonction du temps, a permis dans certains cas de tracer les courbes de vitesse de désorption.

Le "volume mort" (V_g) de l'ampoule à adsorption A, c'est-à-dire le volume de l'ampoule après l'introduction de l'adsorbant, est mesuré avec de l'hélium, soit à la température de l'expérience, soit à la température ambiante. Dans tous les cas, l'hélium n'est extrait de l'ampoule qu'après réalisation de l'équilibre thermique à basse température.

Connaissant le volume de l'ampoule vide (V_v) et le poids du solide (m), il est aisé de calculer sa densité à l'hélium :
$$d_{He} = \frac{m}{V_v - V_g}$$

Ainsi que le recommandent Emmett et Brunauer (22), il est tenu compte des écarts avec la loi des gaz parfaits dans le calcul des volumes de gaz détendus dans l'espace mort au cours de l'expérience d'adsorption.

Voici, à titre d'exemple, le protocole de détermination du volume mort et celui d'une expérience d'adsorption d'azote.

Après que le vide de 10^{-3} mm Hg ait été établi dans l'ampoule A et dans l'appareil, on repère à l'aide de la lunette le niveau de mercure dans GD et on ferme les robinets R_2 , R_8 et R_9 . L'hélium est introduit par le dispositif S dans G dont le volume est connu; on ferme le robinet R_7 et on mesure la pression d'hélium en établissant une pression égale dans D, B_2 et le manomètre M_1 . Le robinet R_{10} reste ensuite fermé, et par le robinet R_8 on évacue l'hélium des tubulures capillaires dont on ignore le volume (V_R). Ces tubulures sont limitées par les robinets R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} . Quand le vide de 10^{-3} mm est de nouveau atteint, le robinet R_8 est fermé et, en ouvrant R_{10} , l'hélium enfermé dans G est détendu dans le volume des tubulures V_R .

(+) Nous sommes redevables de la fourniture de ces deux gaz à la Rockefeller Foundation à qui nous tenons à exprimer ici notre vive gratitude.

On mesure la nouvelle pression, ce qui permet de calculer le volume V_R . Les corrections de température sont appliquées au volume G (température du thermostat) ainsi qu'au volume V_R (température ambiante).

On procède ensuite à la détente de l'hélium dans l'ampoule A en ouvrant R_9 et on mesure la nouvelle pression qui permet de calculer le volume mort V_S de l'ampoule A contenant le solide à étudier. L'hélium est ensuite évacué par R_8 de tout l'appareil ainsi que du dispositif S qui est regarni de mercure. Le gaz rare est récupéré par la pompe Töpler.

Les robinets R_8 et R_9 fermés, on procède à l'introduction de l'azote de la même façon que pour l'hélium, et on mesure la pression p_1 d'azote dans le volume connu $B_1 + G + V_R$.

Si on prévoit une adsorption faible, on introduit l'azote par petites quantités : on ferme R_1 pour isoler le volume B_1 qui sert alors de réservoir d'azote et on ouvre R_9 pour mettre le gaz en contact avec l'adsorbant. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint (les niveaux de mercure dans G et D ne variant plus), on mesure la pression p_e de cet équilibre et on ferme R_9 . La pression p_e est également la pression de l'azote restant dans le volume $G + V_R$.

Le volume adsorbé est :

$$V_a = (G+V_R) \frac{p_1}{760} - (G+V_R) \frac{p_e}{760} - V_S \frac{p_e}{760}$$

A chacun de ces volumes, on apporte la correction de température et au volume V_S , on fait de plus subir la correction due à la non validité de la loi des gaz parfaits : elle est de 5 % pour l'azote à -195°C sous 760 mm et on admet qu'elle est proportionnelle à la pression (22) :

$$V_S \text{ corrigé} = V_S \left(1 + \frac{5 p_e}{760.100} \right)$$

Si l'adsorption est importante, on fait intervenir l'azote de la burette B_1 en ouvrant par intermittence R_1 . Aussi, après la mesure de la pression d'équilibre p_e , on ferme R_9 , on ouvre R_1 et on mesure la pression p_2 de l'azote restant dans le volume $B_1 + G + V_R$. Si l'adsorption est très importante, on laisse R_1 ouvert et on fait monter le niveau du mercure dans la burette, ce qui a pour effet de diminuer, de B_1 à B_1' le volume de l'azote restant dans le système après adsorption. Le volume adsorbé est alors égal à :

$$V_a = (B_1 + G + V_R) \frac{p_1}{760} - (B_1 + G + V_R) \frac{p_2}{760} - V_S \frac{p_e}{760}$$

Le choix entre ces différentes manipulations est déterminé par la valeur qu'on veut donner à la pression de l'équilibre d'adsorption p_e .

Il n'y a aucune difficulté à remplir à nouveau d'azote la burette B_1 durant la détermination d'une isotherme.

Dans le domaine des pressions moyennes, l'équilibre d'adsorption a été le plus souvent observé au bout d'un temps relativement court (15' - 30'), mais dans le domaine des pressions voisines de la saturation, le temps

nécessaire pour atteindre l'équilibre peut exiger 2-4 h. et parfois davantage.

Les mesures des surfaces spécifiques sont effectuées sur les solides à l'état de poudre (kieselguhrs, montmorillonites) ou à l'état de grains obtenus par broyage du précipité de filtration (catalyseurs Fischer, aluminate).

Signalons enfin que lorsqu'il est procédé à l'adsorption de butane ou d'autres gaz ou vapeurs organiques, il est nécessaire d'employer pour les rodages et les robinets une graisse à base de silicone dans laquelle ces gaz ou vapeurs sont insolubles.

CHAPITRE II

ETUDE DES KIESELGUHRS UTILISES COMME SUPPORT DE CATALYSEURS FISCHER

Avant d'entreprendre l'étude des catalyseurs fischer eux-mêmes, il est indispensable de faire celle des supports. En effet, par l'emploi de différents types de kieselguhrs, de nombreuses propriétés de ces catalyseurs peuvent être modifiées, notamment l'activité catalytique, la surface spécifique et la proportion des combinaisons entre la silice du support et les constituants basiques tels que l'oxyde de nickel.

Les kieselguhrs ou terres de diatomées sont constituées essentiellement par de la silice plus ou moins bien cristallisée. Les impuretés qui, suivant la provenance du kieselguhr, dépassent rarement une teneur de 5%, sont de l'alumine, de l'oxyde de fer et des traces d'autres oxydes; pour la plupart, ces impuretés sont combinées avec la silice (9).

L'emploi du kieselguhr comme support des catalyseurs fischer a été préconisé par F. Fischer et coll. (31) qui ont également étudié d'autres supports tels que le graphite, les carbonates de calcium et de magnésium, l'amidon. Il est certain que ce n'est qu'après l'étude systématique et la mise au point des catalyseurs sur support de kieselguhr que la synthèse fischer a pu être transposée à l'échelle industrielle en Allemagne (8).

1°- Résultats antérieurs et interprétations

Le travail de F. Fischer et coll. sur le kieselguhr est assez limité. Cet auteur a établi surtout que le rapport le plus souhaitable entre le nickel ou le cobalt et le kieselguhr est de 1:1, car il correspond aux catalyseurs les plus actifs. Cependant, en ce qui concerne les catalyseurs industriels plus récents, il semble que la proportion la meilleure soit de 1:2 (19). Le support de diatomée doit avoir d'autre part une densité apparente aussi faible que possible. D'après F. Fischer et coll. les meilleurs résultats en synthèse ont été obtenus avec un kieselguhr de densité $d=0,1$. Le support ayant cette densité est préparé à partir d'un kieselguhr brut soit en le traitant par les acides chlorhydrique et nitrique chauds, soit encore en le soumettant à une sédimentation dans l'air. Parmi les kieselguhrs d'origine différente, un des meilleurs s'est révélé l'échantillon dont le nom commercial est Filter-Cel et qui est fourni par la firme Johns Manville Co, Lompoc, California U.S.A.

Récemment Anderson et coll. (9) de même que Craxford (19) ont de nouveau montré que le traitement préalable du kieselguhr brut par les acides minéraux fournit des catalyseurs plus actifs que ceux obtenus par emploi du même support non traité aux acides, et surtout que ceux préparés à partir des kieselguhrs calcinés.

Les mesures de surfaces spécifiques des catalyseurs préparés sur un support de kieselguhr révèlent (6) (9) (54) que ces surfaces sont supérieures à celles calculées en supposant l'additivité des surfaces des constituants du catalyseur. Les surfaces spécifiques les plus importantes sont accusées

par les catalyseurs contenant le Filter-Cel traité aux acides, et les plus faibles par ceux contenant un kieselguhr calciné (Hyflo-Super-Cel) (6).

D'autre part, de Lange et Visser (22), Craxford (19) et Trambouze (64) ont signalé la formation d'hydrosilicates et hydroaluminates de nickel ou de cobalt de structure feuilletée, au cours de l'élaboration des catalyseurs Fischer. L'activité des catalyseurs de Trambouze serait même liée aux proportions relatives de différentes combinaisons de nickel avant réduction (67). Le fait essentiel qui ressort de ces constatations est que l'alumine qui entre dans la composition des catalyseurs Fischer en tant que promoteur et la silice du support de kieselguhr, sont capables de former des combinaisons avec les oxydes basiques présents dans les catalyseurs. La formation des feuillets de silicate explique d'après de Lange et Visser comme d'après Craxford, l'augmentation de la surface spécifique des catalyseurs Fischer par rapport à celle de leurs constituants pris séparément.

Cependant, Anderson (6) rejette pour ses catalyseurs l'éventualité de telles combinaisons. D'après cet auteur, l'augmentation de la surface spécifique des catalyseurs Fischer par rapport à leurs constituants, s'expliquerait par l'hypothèse qu'une fraction de kieselguhr peut se dissoudre et reprécipiter sous forme de gel de silice au cours de l'élaboration du catalyseur. Or, la réactivité des kieselguhrs - p.ex. leur solubilité dans les solutions à partir desquelles on prépare le catalyseur - dépend, entre autres choses, de la phase cristalline et de l'état de dispersion des cristallites, donc de la surface de contact avec les réactifs (9). Les kieselguhrs calcinés, mieux cristallisés, et en même temps de surface spécifique dix fois plus faible que celle des kieselguhrs bruts, sont moins solubles et fournissent ainsi par reprécipitation moins de gel de silice ayant nécessairement une grande surface spécifique.

Ainsi, pour expliquer l'augmentation de la surface spécifique des catalyseurs Fischer, on se trouvait en présence de deux hypothèses, celle de de Lange et celle d'Anderson qui, toutes deux, font ressortir la réactivité chimique du kieselguhr, car il est nécessaire d'admettre avec Ries et coll. (54) qu'un simple dépôt d'un film mince de précipité sur la surface du support ne peut augmenter la surface spécifique du mélange qui devrait rester additive. C'est donc très justement que Ries a insisté sur la nécessité d'étudier les faibles propriétés chimiques de la terre de diatomées, malgré sa nature apparemment inerte.

Si on revient aux critères du choix de kieselguhr de F. Fischer, il est aisé de constater que le volume apparent important peut correspondre à un volume des pores important ou à un état de grande division des particules, donc à une importante surface spécifique qui rend compte des possibilités de réaction de la silice du kieselguhr, soit dans le sens de l'hypothèse d'Anderson, soit dans celui des constatations de de Lange et Visser, Craxford et Trambouze.

Enfin, Craxford (19) a suggéré que le kieselguhr utilisé comme support provoque un degré de dispersion convenable du constituant actif et fournit la porosité désirée. Le support forme ainsi une sorte de charpente sur laquelle le complexe d'oxydes métalliques se contracte quand il est réduit à l'état métallique. Cette charpente empêcherait une diminution excessive de la surface lors de la réduction.

Le rôle d'agent diluant ou de stabilisateur du volume apparent ne doit cependant pas faire oublier l'action plus complexe qui dépend de la réactivité de ce support.

Il est donc intéressant de déterminer le degré de réactivité des différents kieselguhrs, car cette caractéristique traduirait leur aptitude à se combiner aux constituants basiques du catalyseur.

II. Caractérisation de la réactivité chimique des kieselguhrs -

Les mesures des surfaces spécifiques conjuguées avec l'examen des mêmes échantillons au microscope électronique fournissent des renseignements précis et complets quant à l'existence d'importantes surfaces de contact avec les réactifs, ou d'un état divisé. Cependant, une mesure "absolue" du degré de réactivité ne peut être faite que par les méthodes chimiques.

Nous avons pensé qu'un traitement par une solution de carbonate de sodium à 5 % à chaud, qui transforme la silice amorphe ou à l'état divisé (69) en silicate de sodium soluble, pourrait fort bien constituer un test de "réactivité".

Nous avons principalement utilisé dans cette étude une variété commerciale de kieselguhr naturel purifié, connu sous le nom de Filter-Cel et dans quelques essais de comparaison un kieselguhr calciné dont le nom commercial est Hyflo-Super-Cel. Tous deux sont d'origine inconnue et fournis par la firme Johns Manville Co.

L'attaque par la solution chaude de carbonate de sodium à 5% a été effectuée en opérant sur 2 g. environ de produit, déposé dans un creuset filtrant en verre fritté Pyrex, séché préalablement à l'étuve et taré. Le kieselguhr a été ensuite traité sur le creuset même par 450 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 5 %, portée à 90°. La vitesse de filtration a été maintenue constante pour tous les essais (4 gouttes par seconde). Après ce traitement, le produit a été lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, séché à l'étuve et pesé de nouveau. La perte de poids résulte de la transformation d'une certaine quantité de silice en silicate de sodium soluble. Il n'y a pas eu de passage de particules fines de kieselguhr à travers le verre fritté; le dosage colorimétrique de la silice solubilisée dans le filtrat (coloration jaune de silico-molybdate) accuse une quantité de silice de 5 % plus forte que celle calculée par pesée. Cette différence est probablement due à l'attaque des récipients en Pyrex par le carbonate, mais la perte de poids du creuset due à cette attaque demeure très faible et du reste il en est tenu compte.

D'autre part, le traitement de 2 g. de kieselguhr placé dans un erlenmeyer par 200 cm³ de solution de carbonate portée à 90° pendant deux heures, entraîne pratiquement la même perte de poids de l'échantillon que le traitement précédent.

III. - Texture et aire superficielle des kieselguhrs - Effet du traitement au carbonate de sodium

Nous avons simultanément déterminé les isothermes d'adsorption d'azote et d'oxyde de carbone à -195°, celle de butane normal à 0°, et nous avons mesuré la densité à l'hélium des différents échantillons de kieselguhr (61).

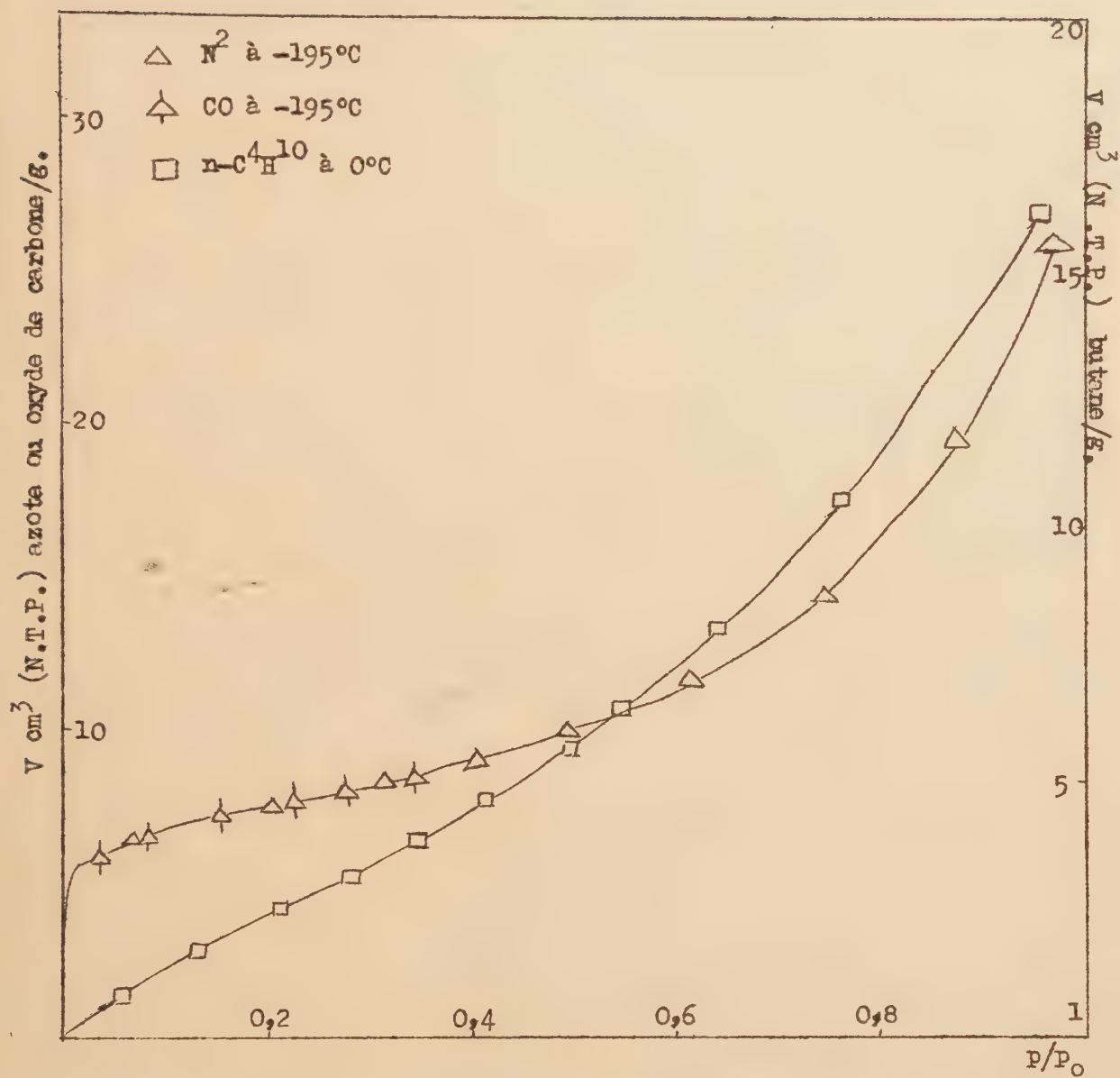


Fig.5. Isothermes d'adsorption d'azote, d'oxyde de carbone et de butane sur le Filter-Cel traité aux acides.

L'examen au microscope électronique du Laboratoire d'Optique Electronique de Lyon a été effectué par M. Pernoux (48) et a porté sur des dispersions de kieselguhr dans de l'eau distillée, et dont une goutte a été ensuite décantée sur un film de collodion.

Les isothermes d'adsorption d'azote à -195° et de butane à 0° sont toutes du type II de la classification de Brunauer (16). Les isothermes d'oxyde de carbone à -195°C se superposent aux isothermes d'azote (fig.5) ce qui indique qu'il n'y a pas d'adsorption chimique du premier de ces gaz sur le kieselguhr à -195° . Nous verrons au chapitre VI que par contre, certains catalyseurs Fischer même non réduits présentent le phénomène d'adsorption chimique d'oxyde de carbone. Ce n'est donc pas le kieselguhr que contiennent ces catalyseurs qui en est responsable.

Dans le tableau I sont donnés les résultats comprenant les mesures de surfaces spécifiques, les densités à l'hélium, ainsi que les pertes de poids entraînées par le traitement thermique sous vide du kieselguhr, précédant toute mesure de densité et de surface.

La perte de poids due au chauffage sous vide correspond surtout au départ des molécules d'eau. Par analogie avec les résultats obtenus sur les montmorillonites et qui seront exposés au chapitre III, nous pensons que le traitement sous vide jusqu'à 170° provoque le départ de l'eau adsorbée, alors que le traitement sous vide à 450° et la calcination à l'air à 900°C enlèvent également de l'eau qui serait susceptible d'exister sous forme d'eau de constitution des silicates et de silice hydratée.

La faible perte de poids de l'Hyflo-Super-Cel doit être attribuée à la calcination antérieure de ce kieselguhr qui diminue sa capacité d'adsorption de la vapeur d'eau. Ceci est confirmé par la mesure de la surface de ce support du catalyseur qui est de l'ordre de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. et doit résulter du frittage consécutif à la calcination.

Le Filter-Cel traité aux acides et désorbé sous vide à 170° présente une densité à l'hélium légèrement plus faible que celle qu'on observe avec le

TABIEAU I

Kieselguhr	Traitement thermique	Perte de poids	Densité à He	Surface spécifique m^2/g
Filter-Cel brut	Vide à 20°C	4,7 %	1,71	15,9
- id -	" " 170°	10,2	2,09	18,5
- id -	Calcination à 900° dans l'air.	11,1		
Filter-Cel traité aux acides	Vide à 20°C	2,8	1,40	25,8
- id -	 170°	5,5	1,96	27,3
- id -	 450°	6,4	1,97	28,3
- id -	Calcination à 900° dans l'air	6,6		
Hyflo-Super-Cel (kieselguhr calciné)	Vide à 170°	0,3	2,19	2

Filter-Cel brut désorbé dans les mêmes conditions. Un échantillon de silice précipitée à partir d'une solution de silicate de sodium accuse la même densité que le Filter-Cel brut (2,09).

La densité des échantillons désorbés sous vide à 20°C est plus faible. On peut calculer la diminution de volume spécifique mesuré avec l'hélium, consécutive au départ de l'eau au cours du traitement sous vide à 170°, d'où il est aisé de calculer la densité de l'eau adsorbée. Elle est de 0,44 dans le cas de Filter-Cel brut, et de 0,13 dans le cas de Filter-Cel traité aux acides.

La faible valeur de la densité d'eau adsorbée n'a rien d'étonnant si on tient compte du fait que cette eau est capable de bloquer l'entrée des capillaires fins de sorte que le volume d'hélium déplacé est plus important. Wiig et Juhola (72) ont trouvé que pour certains charbons actifs la densité de l'eau adsorbée ainsi calculée peut descendre au-dessous de la valeur de 0,1.

La différence entre les surfaces spécifiques mesurées après le traitement à 20° et celui à 170° sous vide, donne la valeur des surfaces des capillaires bloquées par l'eau adsorbée.

En ramenant les volumes et les surfaces bloquées à des quantités d'eau équivalentes, on trouve qu'un gramme d'eau obstrue un volume de pores (V_p) de 2,3 cm³ et bloque une surface (S_p) de 45 m² dans le cas du Filter-Cel brut. Ce volume est de 7,9 cm³, et la surface correspondante de 54 m² dans le cas du Filter-Cel traité aux acides. Il est alors aisé de calculer le rayon moyen r des capillaires supposés cylindriques bloqués par l'eau adsorbée
$$r = \frac{2 V_p}{S_p}$$
; il est de 1000 Å pour le Filter-Cel brut, et de 300 Å pour le Filter - Cel traité aux acides.

La surface spécifique du Filter-Cel traité aux acides est de 50% supérieure à celle du Filter-Cel brut. Le traitement sous vide à 450° pendant 24 h. n'entraîne aucune variation notable de cette surface.

La modification du diamètre moyen des pores ainsi que l'augmentation de la surface spécifique du Filter-Cel traité aux acides s'expliquent en admettant qu'il y a formation au cours de l'attaque acide, à partir des silicates présents dans le kieselguhr, d'une certaine quantité de gel de silice possédant une grande surface spécifique. Les effets du traitement par la solution de carbonate de sodium ainsi que l'examen au microscope électronique confirment cette hypothèse d'une façon éclatante.

En effet, le Filter-Cel brut examiné au microscope électronique fournit les images bien connues des terres de diatomées, souvent utilisées pour juger de la qualité d'un objectif de microscope. Les pores qu'il est possible de distinguer ont des dimensions variant entre 0 μ,3 et 0 μ,05. Ils sont régulièrement répartis et bien dessinés. Certains présentent même des festons intérieurs aux contours très nets (fig.6).

Par contre, l'aspect du Filter-Cel traité aux acides est complètement différent. Les pores de faible dimension n'apparaissent plus et les pores plus gros sont partiellement obturés par une substance d'aspect floconneux, certaines plages apparaissant même complètement opaques (fig.7).



Fig.6.Filter-Cel brut.
x 6000



Fig.7.Filter-Cel traité aux
acides. x 6000

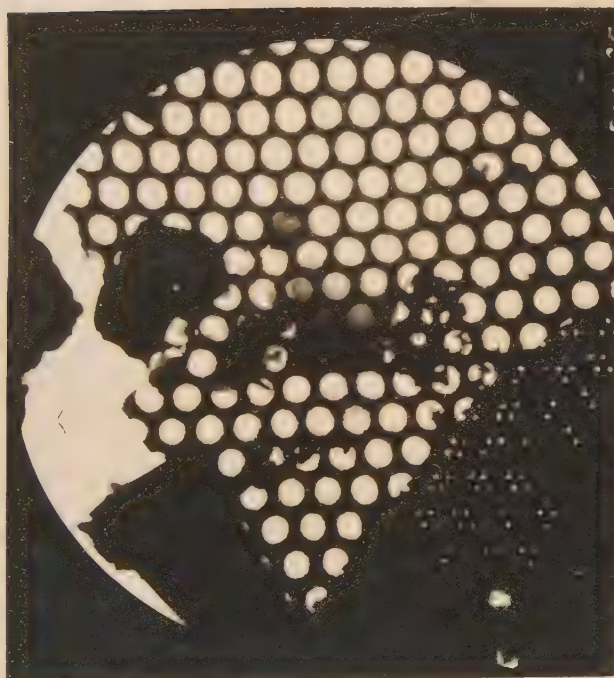


Fig.8.Filter-Cel traité aux
acides et au carbonate.
x 6000



Fig.9.Filter-Cel brut traité
au carbonate. x 6000

Le tableau II fournit les résultats des mesures effectuées sur les mêmes échantillons que précédemment, mais après traitement par la solution de carbonate.

Dans la première colonne figurent les pertes de poids relatives qu'entraîne la solubilisation d'une fraction de la silice par la solution de carbonate de sodium. La seconde et la troisième colonne ont la même signification que dans le tableau I, enfin la dernière colonne rappelle les surfaces

TABLEAU II

<u>Kieselguhr</u>	{ Perte de poids par traitement alcalin	{ Densité à He	{ Surface spécifique ($m^2/g.$)	
			{ après traite- ment alcalin	{ avant traite- ment alcalin
Filter-Cel brut....	8,0 %	1,98	17,1	18,5
Filter-Cel traité aux acides	14,5	2,18	13,7	27,3
Hyflo-Super-Cel ...	1,0	-	-	~2

spécifiques des mêmes échantillons mesurées avant l'attaque au carbonate. Le traitement thermique préalable a été le même pour toutes les substances examinées; il consiste en un chauffage sous vide à 170° jusqu'à poids constant.

Les résultats de ce tableau montrent que l'attaque par le carbonate caractérisant la "réactivité" des kieselguhrs, n'a pas les mêmes effets pour tous les échantillons. La perte de poids est sensiblement proportionnelle à la surface spécifique initiale de l'échantillon. Mais tandis que la surface spécifique du Filter-Cel traité aux acides tombe de 27,3 à 13,7 $m^2/g.$ avec l'élimination par le carbonate de 14,5 % de silice, celle du Filter-Cel brut, n'est, malgré une perte de poids de 8%, que très légèrement inférieure à la surface initiale. Le traitement au carbonate a provoqué dans le premier cas le départ d'une silice "réactive" dotée d'une grande surface spécifique qui a été engendrée par le traitement acide. Dans le second cas, c'est une silice "réactive" mais de faible surface qui a été éliminée par l'attaque alcaline. La fraction solubilisée pourrait résulter dans ce cas soit de la solubilisation complète de menus fragments (69), soit de la corrosion superficielle de fragments plus gros.

Les clichés du Filter-Cel traité aux acides minéraux puis au carbonate de sodium sont bien différents de ceux du Filter-Cel traité simplement aux acides minéraux. En effet, les pores sont à nouveau complètement débouchés et nettement délimités (fig.8).

L'aspect du Filter-Cel traité au carbonate seul (fig.9) diffère peu du Filter-Cel initial. Les pores apparaissent seulement plus arrondis, et il semble que les festons qui les bordaient antérieurement au traitement par le carbonate ont disparu après ce traitement. La fraction du kieselguhr qui disparaît paraît donc bien être celle qui se trouve sous la forme la plus divisée.

En collaboration avec M. Pernoux, nous avons essayé de séparer le gel de silice formé au cours de l'attaque acide, de l'ensemble du kieselguhr (62). Pour ce faire, une suspension dans l'eau distillée de filter-Cel traité aux acides a été soumise aux ultra-sons ($\lambda = 970.000$). Après repos consécutif à ce traitement, on constate qu'il y a formation de deux fractions. L'une (12% du poids initial du kieselguhr) est constituée par une dispersion stable, alors que l'autre reste précipitée au fond du récipient. Une agitation mécanique sans recours aux ultra-sons est incapable de fournir un tel fractionnement. La fraction dispersée est séparée et l'eau est évaporée.

La mesure de la surface spécifique de la fraction dispersée fournit la valeur de $40 \text{ m}^2/\text{g.}$, alors que celle du Filter-Cel initial traité aux acides est de $27,3 \text{ m}^2/\text{g.}$ Par ailleurs, le traitement au carbonate entraîne une perte de poids de 21,6 %, alors que sur l'échantillon initial l'attaque au carbonate entraîne une perte de poids de 14,5 % seulement.

La fraction dispersée examinée au microscope électronique apparaît comme un mélange de nombreux petits fragments brisés des carapaces de diatomées et d'une substance floconneuse (fig.10) identifiée précédemment comme étant un gel de silice. La même fraction ayant subi le traitement au carbonate présente au microscope électronique un aspect bien moins floconneux (fig.11) du fait de l'élimination du gel par le carbonate.

La fraction du kieselguhr qui précipite après le traitement aux ultra-sons, accuse une surface spécifique de $15,2 \text{ m}^2/\text{g.}$ et la perte de poids entraînée par l'attaque au carbonate est de 9 % seulement. Ses propriétés se rapprochent par conséquent de celles du filter-Cel brut. Son aspect au microscope électronique (fig.12) rappelle également celui du kieselguhr brut, avec cependant une proportion plus grande de fragments brisés des diatomées.

Le traitement aux ultra-sons fournit ainsi une preuve de plus de la formation au cours de l'attaque acide du kieselguhr, d'un gel de silice d'aspect floconneux, de grande surface spécifique et réagissant aisément avec le carbonate de sodium. Ce gel de silice se retrouve en majeure partie dans la phase dispersée aux ultra-sons.

Le traitement du kieselguhr brut par le carbonate est susceptible de fournir un support de catalyseur chimiquement inerte, comme ceci a été du reste vérifié (65), par suite de l'élimination de la fraction "réactive" de la silice du support, mais sans changer sensiblement la surface spécifique du kieselguhr.

Certains des résultats précédents ont été récemment confirmés par R. Visser (70). Cet auteur a examiné au microscope électronique un support de kieselguhr avant et après le dépôt de l'hydroxyde de nickel. Il a constaté que les trous dans les carapaces des diatomées sont bordés par un anneau opaque aux électrons qu'il admet logiquement être dû à la présence d'hydrosilicate de nickel, formé aux dépens de l'hydroxyde de nickel et de la silice constituant les festons formant le bord intérieur des trous.

Puisque l'activité d'un catalyseur Fischer dépend, d'après F. Fischer (31) du volume apparent du kieselguhr, donc de sa porosité et de l'état de division, d'après Anderson (8) de la nature et de la surface spécifique du kiesel-

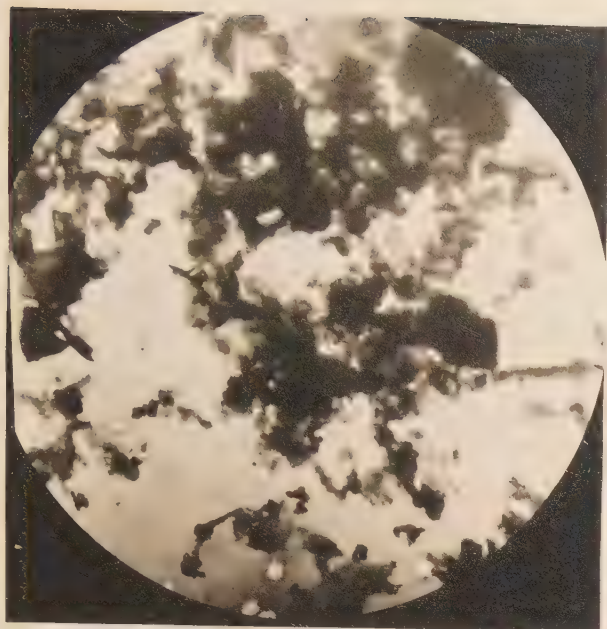


Fig.10.Fraction dispersée aux
ultra-sons. x 12000



Fig.11.Fraction dispersée aux
ultra-sons, traitée au carbo-
nate. x 12000



Fig.12.Fraction lourde.
x 12000

guhr, ainsi que des proportions relatives des différents états de combinaison de nickel d'après Trambouze et Perrin (67), elle dépend donc de la quantité de silice "réactive" que le support contient initialement, ou qu'il est possible d'engendrer par traitement aux acides, ainsi que de la surface propre de cette silice réactive. La formation d'un hydrosilicate de structure feuilletée (19) (22) est liée à la possibilité de combinaison de cette fraction du kieselguhr utilisé comme support.

Ainsi les propriétés chimiques du support rendent compte de la combinaison des oxydes basiques avec la silice réactive du kieselguhr dans les conditions d'élaboration des catalyseurs Fischer. D'autre part, elles doivent permettre de relier les propriétés et l'état physique d'un support de kieselguhr à l'activité du catalyseur obtenu avec ce support, puisque cette activité dépend dans une large mesure des combinaisons formées entre oxydes acides et oxydes basiques simultanément présents dans les masses de contact du procédé Fischer.

o
o o

CHAPITRE III

ETUDE des MONTMORILLONITES

Nous avons signalé dans les chapitres précédents les possibilités de formation dans un catalyseur Fischer complexe des hydrosilicates et des hydroaluminates de nickel ou cobalt, combinaisons possédant une structure feuilletée analogue à celle d'une montmorillonite.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs Fischer, mesurées par la méthode d'adsorption d'azote à basse température sont, ainsi que l'ont montré de Lange et Visser (22), Craxford (19) et dernièrement Anderson (6), plus importantes que celles calculées en admettant que la surface du kieselguhr et celle du complexe constituant actif-promoteurs sont additives.

Les aires superficielles élevées (entre 200 et 300 m² au gramme) s'expliquent alors, d'après de Lange et Visser, par l'hypothèse que les molécules de gaz servant à mesurer la surface, pénètrent librement entre les feuillets formés "comme cela peut avoir lieu dans les montmorillonites naturelles".

L'hypothèse de de Lange et Visser fondée sur l'analogie de structure pose un certain nombre de problèmes que seule peut résoudre une étude comparée des textures que peuvent présenter tout d'abord les catalyseurs contenant des hydroaluminates et hydrosilicates, puis l'un au moins de ces constituants préparé à l'état pur, et enfin une individualité minéralogique à structure bien connue servant de constituant de référence; constituant pur et espèce minéralogique ayant bien entendu la structure feuilletée, tenus pour responsables de la surface spécifique élevée. Pour ce faire, nous avons choisi une montmorillonite.

La première question à résoudre est la suivante : la surface spécifique mesurée par la méthode de l'adsorption d'azote à basse température peut-elle déjà être considérée comme l'indice d'une structure en feuillets ? En effet, si le gaz employé à mesurer ces surfaces s'adsorbe non seulement à l'extérieur des particules constituées par l'empilement de feuillets parallèles, mais également entre ces feuillets, on doit obtenir une valeur relativement élevée de la surface spécifique.

D'autre part, un composé à structure feuilletée porté dans les conditions d'emploi en catalyse doit subir des modifications chimiques. Il commence à perdre de l'eau dès qu'il est chauffé et d'importants changements de composition, de structure et de texture peuvent en résulter (38). Il se pose donc un second problème, celui de l'influence de ces modifications sur la texture. Et ceci soulève le problème subsidiaire de l'effet du traitement de désorption sous vide, effet qui ne peut se manifester dans l'emploi technique des catalyseurs.

Aussi, nous nous sommes efforcés de garder la plus grande analogie dans les traitements thermiques auxquels nous avons soumis les composés étudiés, afin que les évolutions susceptibles de se produire puissent garder un

parallélisme aussi étroit que possible.

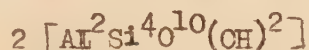
I - Structure de la montmorillonite -

La montmorillonite est une argile de la classe de pyrophyllite. Sa formule idéale serait :



En fait les atomes de silicium et d'aluminium peuvent être remplacés en partie par les atomes d'aluminium, de magnésium ou de fer. L'excès de la charge négative créé par les substitutions est compensé par des cations ne participant pas à la structure du squelette général, et pouvant subir le phénomène d'échange.

Du point de vue de la structure, la montmorillonite est formée de feuillets plans, parallèles constitués par l'assemblage hexagonal des tétraèdres SiO_4 et des groupes hydroxyles. Les deux feuillets parallèles forment entre eux des cavités octaédriques dans lesquelles se placent les atomes d'aluminium ou de magnésium. L'unité de structure ou maille est la couche double de composition :



Une dizaine de feuillets constituent généralement ce que l'on appelle la particule primaire, et un grand nombre de ces particules sont associées en agrégats (44) (fig. 13 et 14).

Le problème qui se pose est de savoir quelle est la surface accessible aux réactifs dans une opération catalytique ou d'adsorption: le feuillet, la particule primaire ou l'agrégat.

La montmorillonite que nous avons utilisée est d'origine nord-africaine et nous a été obligeamment fournie par M. J. Mering (+) à l'état de "terre acide" très soigneusement purifiée. Sa capacité d'échange a été mesurée par Mlle Glaeser (32), et nous avons préparé nous-mêmes les échantillons de "terre sodique" et de "terre calcique" en neutralisant la terre acide par la quantité de base calculée d'après la capacité d'échange.

II - Déshydratation de la montmorillonite -

La montmorillonite abandonnée à l'air contient des quantités importantes d'eau adsorbée en plus de l'eau de constitution qui représente deux molécules par maille.

Il a déjà été précisé qu'avant de procéder à l'adsorption d'un gaz sur un échantillon, il est nécessaire de libérer la surface de l'échantillon des gaz et vapeurs adsorbés antérieurement. Le traitement préalable comporte donc l'application du vide conjointement avec un traitement thermique.

(+) Nous tenons à remercier ici M. J. Mering qui, dans maintes discussions, nous a initié à la topochimie si particulière de la montmorillonite, et a ainsi guidé nos tentatives d'interprétation.

Or, les mesures de surface de certains colloïdes du sol, effectuées par Emmett, Brunauer et Love (24) ont montré que la capacité de sorption du gaz (donc la surface calculée) peut varier avec la température de désorption préalable de l'échantillon.

Il était donc indispensable, avant toute mesure de surface (+) de définir les conditions standard de traitement sous vide des montmorillonites, et de déterminer leur état d'hydratation au terme de ce traitement.

Toutes les tentatives de délimitation de l'eau de constitution d'une montmorillonite par l'étude de la courbe de déshydratation à la pression atmosphérique en fonction de la température, ont plus ou moins échoué du fait qu'on obtient une courbe ne présentant pas de points singuliers bien nets.

Ainsi, d'après Koshurnikov (36) la déshydratation s'effectue en deux phases. La libération d'environ 75% de l'eau totale, que cet auteur suppose être du type "zéolitique" et adsorbé, a lieu dans la première phase au cours du chauffage de l'échantillon jusqu'à 300°. Une partie de cette eau peut être réadsorbée par refroidissement. Une deuxième phase de la déshydratation s'observe vers 450-600° et libère 5-7% d'eau qui n'est plus réadsorbée. La décomposition du minéral a lieu vers 800° seulement.

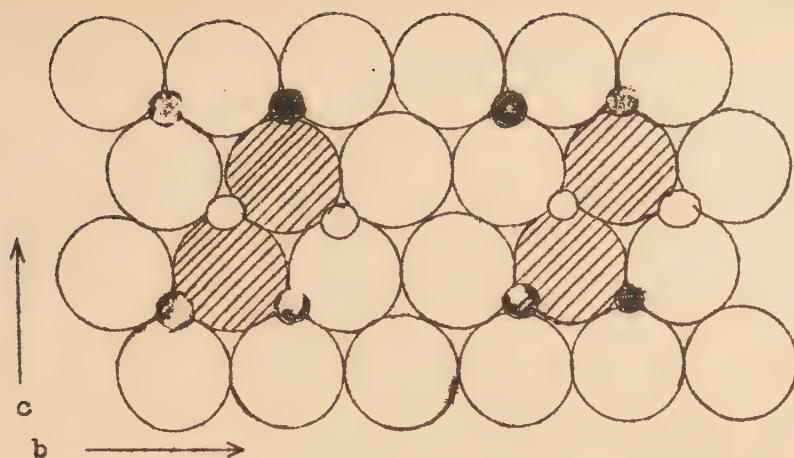
Des expériences analogues ont été faites par d'autres auteurs (17) qui ont travaillé avec des montmorillonites saturées par des ions H; Ca⁺⁺ et Na⁺; toutefois, aucune conclusion définitive n'en fut tirée.

Par contre Mehmél a trouvé que la montmorillonite, soit sous pression atmosphérique, soit dans le vide (43) perd son eau d'une façon continue, mais plus ou moins rapidement suivant la température.

Suivant la suggestion de J. Mering d'après laquelle le vide poussé faciliterait la diffusion vers l'extérieur des molécules d'eau adsorbée, nous avons mesuré les vitesses de désorption d'eau sous un vide poussé des montmorillonites saturées par différents ions échangeables.

Les courbes correspondantes de perte de poids en fonction du temps sont reproduites sur la Fig. 15. Les conditions expérimentales ne permettent certainement pas de maintenir une pression de 10^{-3} mm. dans l'ampoule depuis le début jusqu'à la fin de l'opération. En effet, une désorption rapide des premières quantités d'eau et la diffusion à travers les tubes capillaires de l'ampoule maintiennent momentanément dans celle-ci une pression non négligeable. Cependant le dépouillement cinétique des courbes obtenues, après extrapolation graphique nécessaire pour connaître approximativement la quantité limite d'eau désorbée au temps infini, montre que la réaction de désorption est plus proche du premier que du second ordre (ordre 1,3). Il est d'ailleurs plus logique de s'attendre à la loi du premier ordre; celle-ci implique en effet que la vitesse de désorption à l'instant donné est proportionnelle à la quantité d'eau restante et son équation est d'autre part identique à l'équation de vitesse de désorption

(+) Il importe d'insister ici sur la nécessité absolue - dans presque tous les cas - de cette étude préalable. Avec une substance possédant une grande porosité, une désorption incomplète de l'eau emplissant les capillaires, peut entraîner des erreurs par défaut de 2 à 400% dans la détermination des surfaces spécifiques.



6 O
 4 Si
 4 O + 2 OH
 4 Al
 4 O + 2 OH
 4 Si
 6 O

Fig.13

(D'après Davidson, Ewing et
 Shute, National Petroleum News,
 1943.)

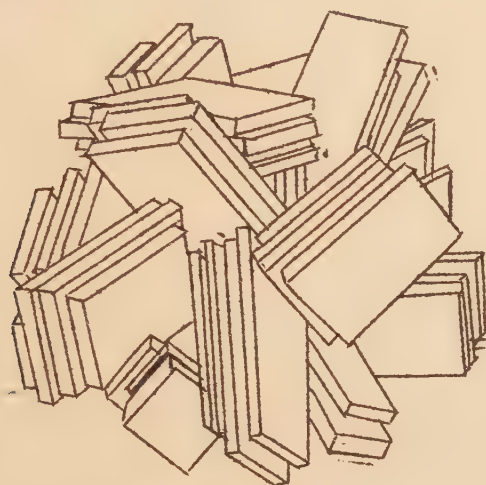


Fig.14

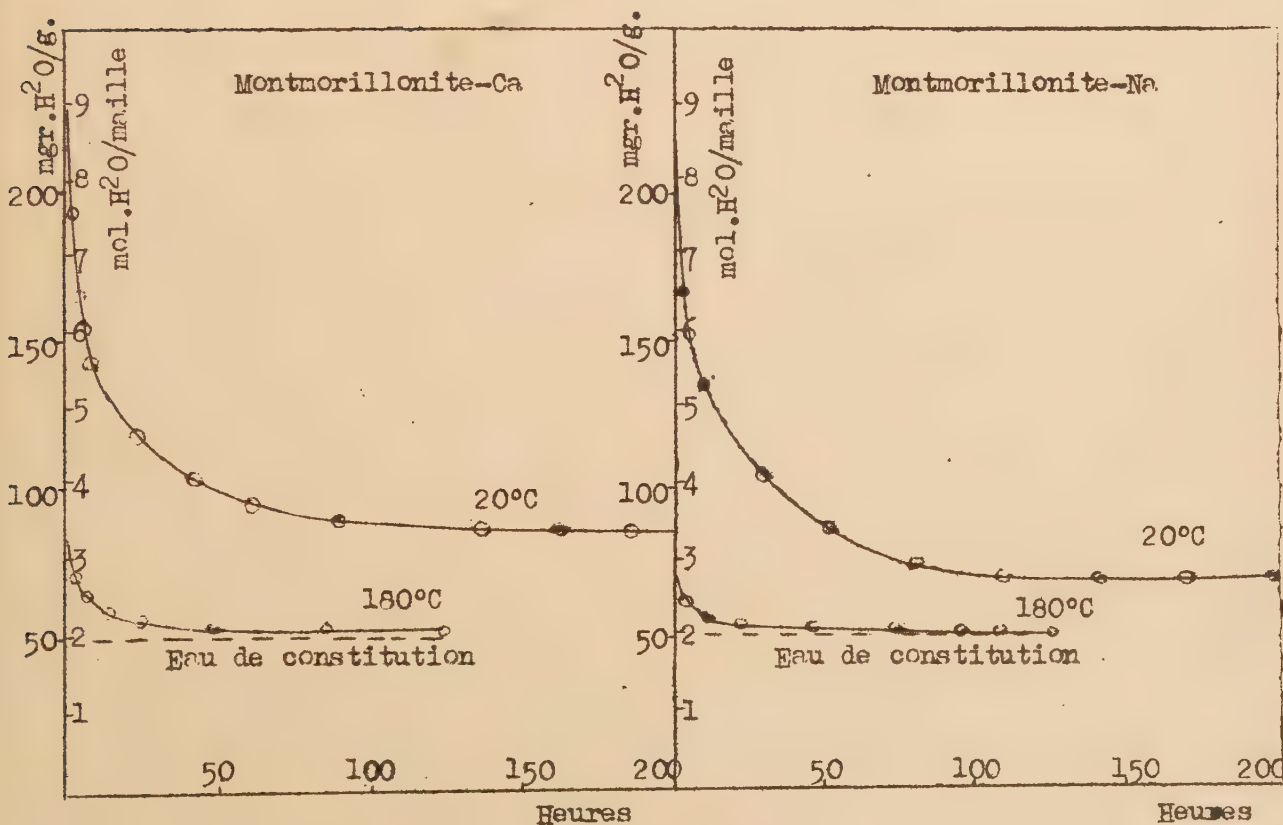
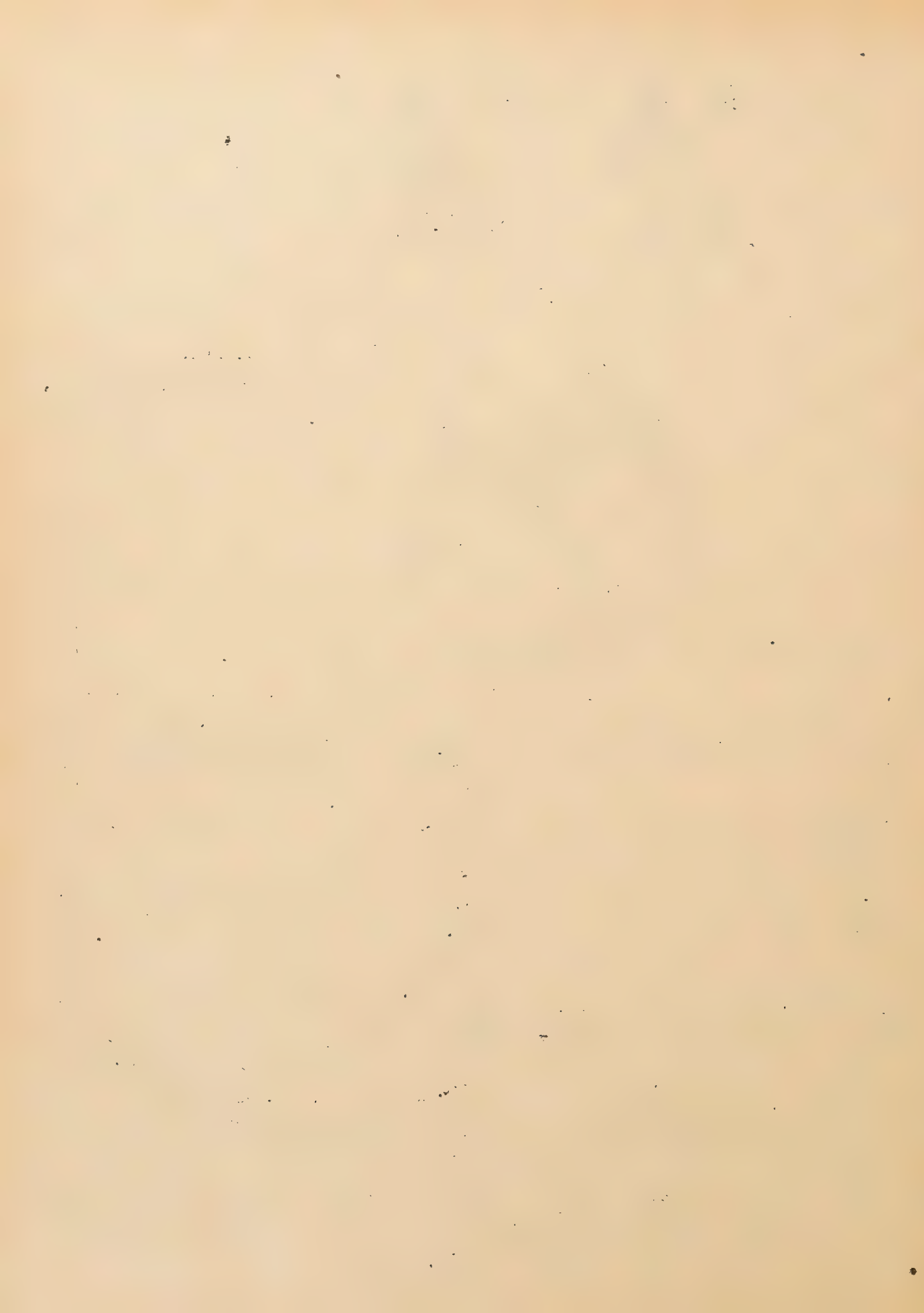


Fig.15



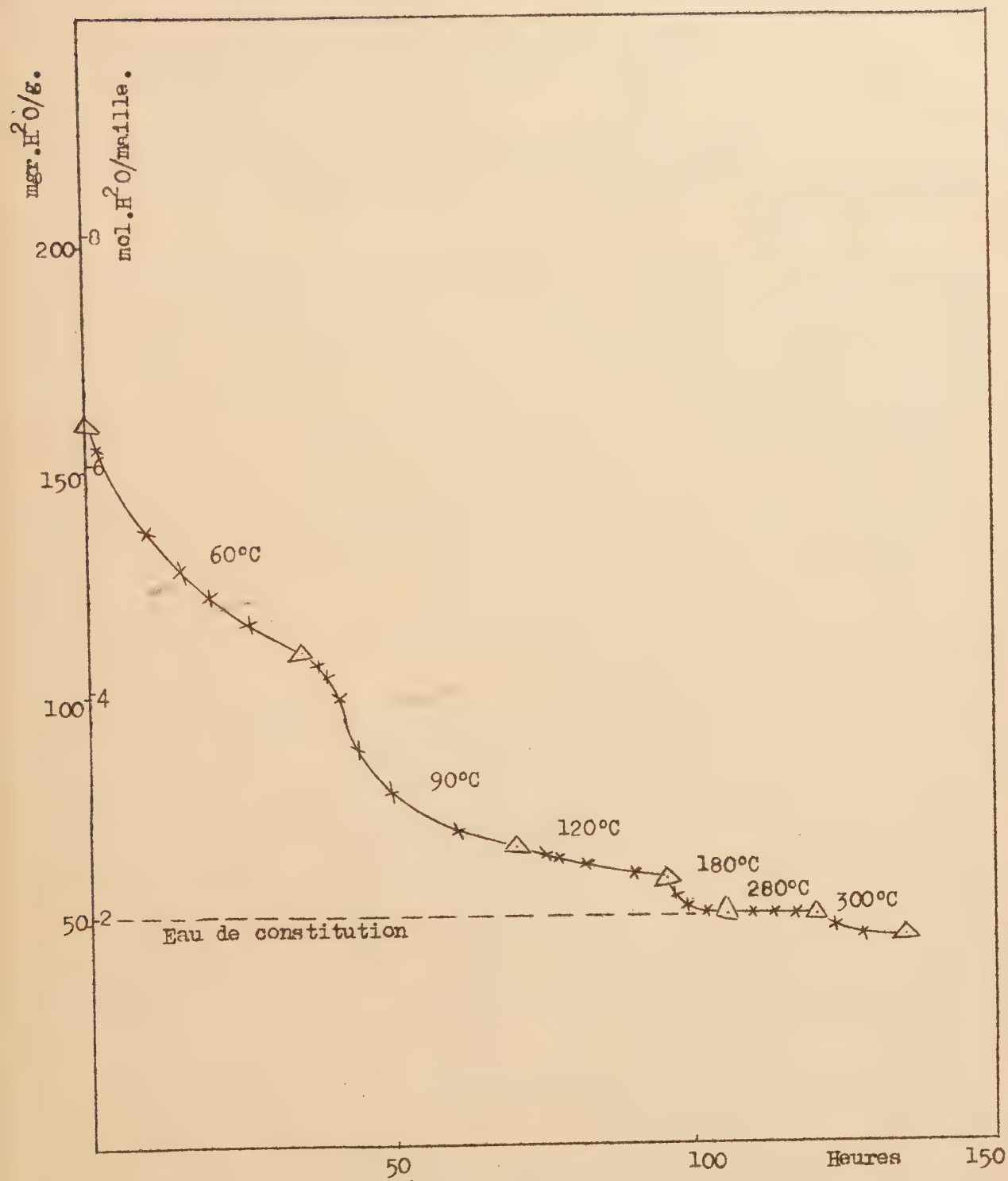


Fig.16. Influence de la température sur le départ d'eau sous vide de la montmorillonite calcique.

à pression constante de Langmuir (37) :

$$a = a_e (1 - e^{-kt})$$

où a est la quantité désorbée au temps t et a_e la quantité désorbée à l'équilibre au temps infini.

Pour déterminer avec plus de précision les quantités désorbables limites, nous avons donc été amené à effectuer une extrapolation par le calcul en admettant la loi du premier ordre et en n'utilisant que les portions finales des courbes.

Il apparait ainsi que la désorption sous vide à la température ambiante entraîne une perte d'eau qui est plus faible qu'à 180° (fig.15) et dont la limite est différente selon qu'il s'agit de la terre sodique ou de la terre calcique (57). Par contre, à 180°, les montmorillonites calcique et sodique perdent toutes les molécules d'eau qu'elles contiennent, à l'exception de l'eau de constitution (50 mg. par gramme de terre ou 2 H₂O par maille), et les limites sont alors identiques. On tend d'ailleurs vers ces limites dès 90° (fig.16), et jusqu'à 280° la déshydratation sous vide ne peut progresser plus avant.

En résumé, une désorption sous un vide poussé à des températures allant jusqu'à 280° ne permet pas d'éliminer l'eau de constitution d'une montmorillonite, mais élimine par contre toute eau adsorbée. Une désorption à température ambiante est d'autre part incapable d'enlever entièrement l'eau adsorbée.

M. Escard qui a récemment repris ces études, est arrivé à des conclusions analogues (28).

Il faut également remarquer que cette méthode de traitement par le vide, qui permet de déshydrater l'argile sans toucher à son eau de constitution, du fait qu'un écart des températures d'environ 200° sépare le départ de cette eau de celui de l'eau adsorbée, rend également possible une détermination précise de l'eau de constitution du minéral. Il est en effet aisé d'évaluer l'eau totale d'une argile en calcinant un échantillon à 900° à l'air; connaissant par ailleurs la part de l'eau adsorbée grâce à la méthode décrite ci-dessus, on obtient par différence l'eau de constitution de l'argile.

Cette méthode simple de détermination du nombre de molécules d'eau de constitution doit pouvoir s'étendre à d'autres minéraux, comme à des substances préparées au laboratoire. Nous l'avons notamment employée pour déterminer l'eau de constitution d'un aluminat de nickel hydraté obtenu par synthèse, comme nous le verrons au chapitre V.

III- Texture et surface spécifique des montmorillonites

Les mesures de surface spécifique des montmorillonites ayant subi différents traitements thermiques préalables, les uns ne modifiant que la teneur en eau d'adsorption, d'autres entraînant en plus la perte d'une partie de l'eau de constitution, sont données dans le tableau III. Les surfaces sont exprimées en mètres carrés par gramme de produit calciné dans l'air à 900°; la température T et le temps t en heures définissent le traitement préalable sous vide nécessaire, sauf à 450°, à l'obtention d'un poids constant; le nombre n des groupements hydroxydes d'eau de constitution par maille caractérise la composition

chimique $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_n]$ actuelle du produit examiné. Toutes les isothermes d'adsorption (fig.17) ont une forme en S tournant leur concavité d'abord vers l'axe des pressions puis vers l'axe des volumes adsorbés. Elles correspondent au type II de la classification de Brunauer (16).

Tableau III

Produit examiné	Traitement sous vide		n	Surface spécifique (m ² /g.)
	T°C	t		
1 - montmorillonite calcique	20	180	4,0	48
2 - - id -	180	80	4,0	52
3 - montmorillonite sodique	20	150	4,0	13,5
4 - - id -	180	100	4,0	87
5 - - id -	450	24	2,6	66
6 - - id -	450	48	2,25	61
7 - produit n°6 réhydraté	20	240	-	40
8 - - id -	180	40	3,0	87
9 - montmorillonite acide	20	240	4,0	68
10 - - id -	110	100	4,0	74
11 - - id -	180	100	4,0	78
12 - - id -	450	24	1,3	71

Les surfaces spécifiques de ce tableau (58) sont très inférieures à celle que Hendricks₂(34) a déduite de l'adsorption totale de l'eau et qui est de l'ordre de 800 m²/g., mais les molécules d'eau s'insèrent pour la plupart entre les feuillets de la montmorillonite, grâce à leur fort moment dipolaire. D'autre part, sauf pour la montmorillonite sodique déshydratée sous vide à 20° (échantillons n°3 et 7), les valeurs de surfaces spécifiques du tableau ci-dessus sont pratiquement égales à celles des surfaces externes des particules primaires calculées par J. Mering (44) à partir des isothermes d'adsorption d'eau et avec l'aide des diagrammes de diffraction des rayons X. Nos mesures imposent donc de conclure que les molécules d'azote ne se fixent que sur la surface externe des particules élémentaires constituées par un empilement de feuillets plans parallèles.

Cependant les particules primaires ne sont pas isolées, mais associées en agrégats. Les observations au microscope électronique et la diffraction des rayons X montrent que l'association se fait par les faces latérales. [J. Mering (45)]. Aussi, d'après Mering les faces latérales sont également inaccessibles à l'adsorption, celle-ci ayant lieu seulement sur les faces (001) des particules.

L'adsorption d'azote sur la montmorillonite calcique et sur la montmorillonite acide est à peu près la même, que ces produits soient, à l'exception

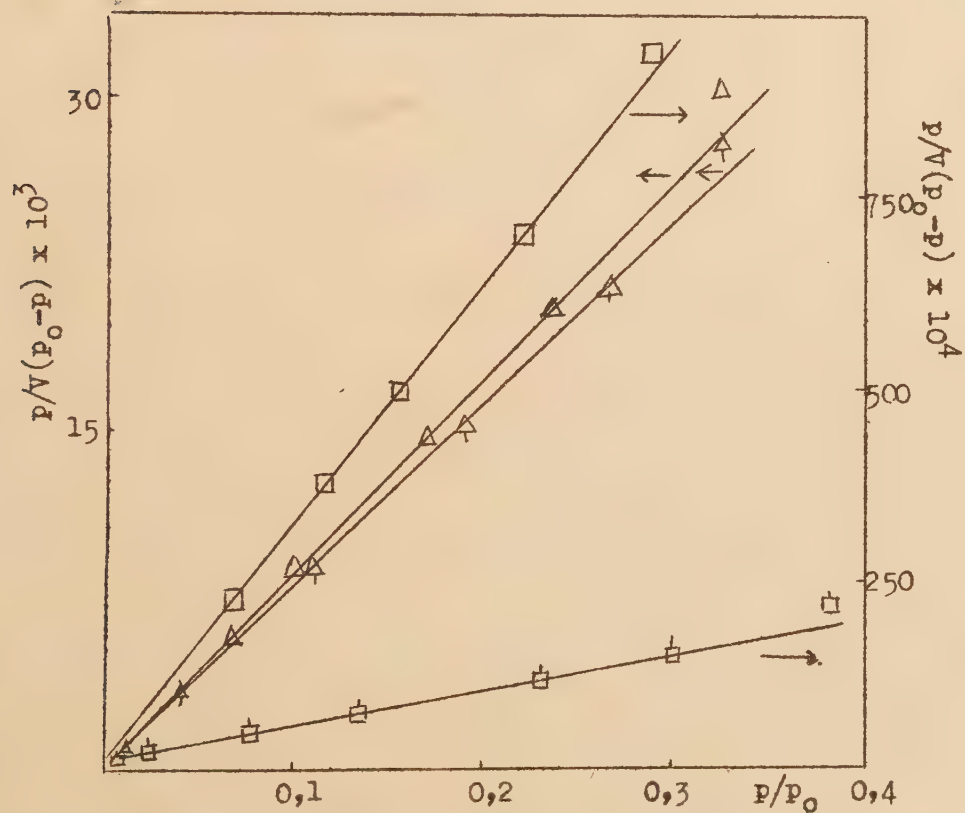
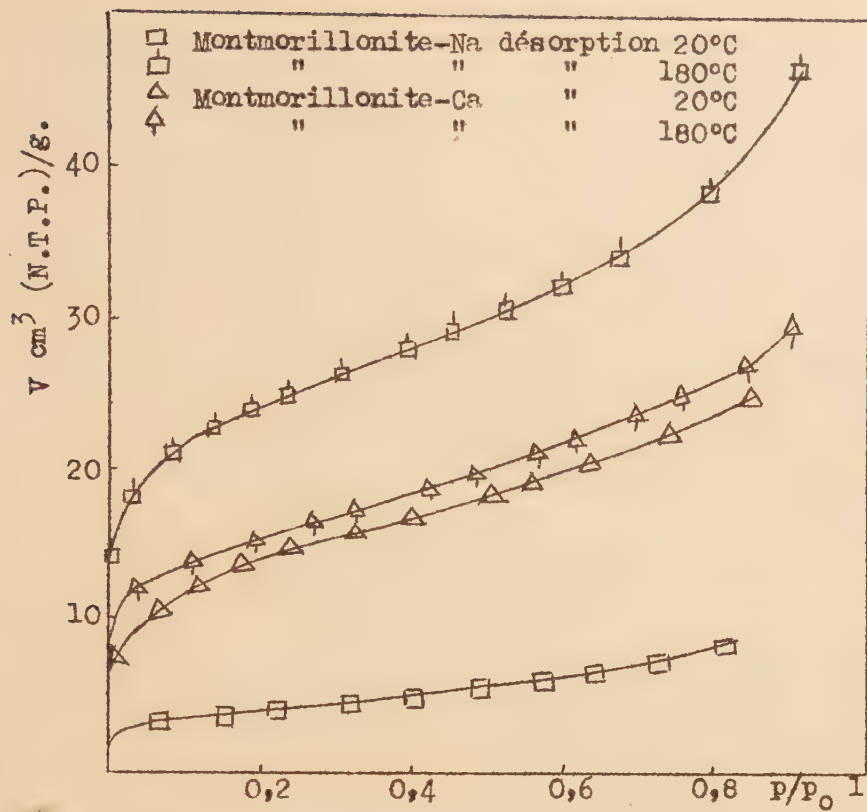


Fig.17. Isothermes d'adsorption d'azote à -195°C et leurs transformées linéaires d'après l'équation de Brunauer, Emmett et Teller.

de l'eau de constitution, déshydratés totalement ou non. Au contraire, l'influence de l'eau restante est considérable dans le cas de la montmorillonite sodique (échantillon n°3). La présence de cette eau réduit de 87 à 13,5 m²/g. la surface accessible à l'azote. Cette incidence de l'eau adsorbée sur la surface développée par une montmorillonite a été récemment vérifiée par Escard(28).

Le chauffage sous vide à 450° de la terre acide ou sodique entraîne le départ d'une partie de l'eau de constitution. La surface spécifique de ces produits (échantillons n°5, 6 et 12) est alors légèrement diminuée. A priori on peut prévoir deux sortes d'effets produits par un tel traitement thermique: 1°- création des pores ou cavités dus au départ de l'eau, exfoliation des feuillets, effets se traduisant par une augmentation de la surface spécifique et 2° frittage des particules, resserrement ou obturation des pores, effets diminuant la surface spécifique. Nos mesures ne donnant que la résultante de ces phénomènes. Il semble toutefois qu'un décollage appréciable des feuillets entraînerait une sensible augmentation de la surface spécifique, l'emportant de loin sur la diminution provoquée par les effets du second type. Ainsi nos mesures tendent plutôt à démontrer que le traitement à 450° sous vide entraîne surtout des effets tels que le frittage du composé.

Cependant, ainsi que nous le verrons au chapitre V, le comportement d'un aluminate de nickel de structure feuilletée est sensiblement différent, et l'exemple de la montmorillonite examinée ci-dessus ne saurait être généralisé.

La terre sodique traitée sous vide durant 48 h. à 450° (échantillon n°6) a été réhydratée par introduction d'eau à 100° dans l'ampoule contenant cet échantillon. Elle gonfle et se désagrége complètement au contact de l'eau. Désorbée à nouveau sous vide à 180° (échantillon n°8), elle accuse la même surface de 87 m²/g. que l'échantillon n°4 dont elle diffère pourtant par la perte du quart de l'eau de constitution. L'échantillon réhydraté n°7 conserve de l'eau d'adsorption quand il est traité à 20° par le vide, mais sa surface spécifique est alors de 40 m²/g et non de 13,5 m²/g.

Les exemples n°3 et 7 montrent qu'une faible quantité d'eau adsorbée (1,8%) interdit à l'azote l'accès d'une fraction considérable de la surface, dans le cas de la montmorillonite sodique. Par contre, les 3% d'eau adsorbée sont sans influence sur l'adsorption d'azote par la montmorillonite calcique ou acide. Comme les molécules non polaires d'azote sont incapables de s'insérer entre les feuillets, l'eau adsorbée ne peut leur interdire que des surfaces externes. Dans tous les processus catalytiques ou d'adsorption où interviennent ces terres il convient donc de prendre en considération le fait que la surface accessible peut varier avec le taux d'humidité des catalyseurs et la concentration de la vapeur d'eau dans le milieu gazeux réactionnel (synthèse Fischer).

La surface spécifique de la terre acide dépend très peu du traitement sous vide. La fragilité de structure de cette terre est mise en évidence par le fait qu'un chauffage sous vide à 450° durant 24 h. lui enlève les deux tiers de son eau de constitution, mais, à l'opposé de la terre sodique, cet important départ d'eau n'entraîne qu'une faible diminution de la surface spécifique.

IV- Montmorillonites activées par traitement acide -

On sait que le traitement à l'ébullition de la montmorillonite par l'acide sulfurique à 30%, durant un temps limité, enlève une fraction plus ou

moins importante des cations Al, Mg, Fe de cette terre. Si l'attaque n'est pas trop prolongée, la structure initiale est sensiblement conservée (41). D'après J. Mering (29), trois phases différentes sont susceptibles de coexister dans un échantillon traité à l'acide :

- 1° - la terre initiale non attaquée par l'acide,
- 2° - la silice amorphe due à la destruction par l'acide d'une partie de la terre initiale,
- 3° - une phase intermédiaire contenant moins de cations Al, Mg, Fe, mais conservant la structure de la terre initiale.

Le départ d'ions métalliques, et éventuellement d'eau, dû au traitement acide, serait susceptible de créer des pores entre les feuillets parallèles de la montmorillonite. Une autre hypothèse consiste à envisager qu'un tel traitement entraîne une fragmentation plus ou moins poussée des particules par dispersion complète d'une partie des feuillets (42). Dans les deux cas, la surface spécifique de la terre activée à l'acide serait augmentée, car de nouvelles surfaces jusqu'alors inaccessibles, adsorberaient des molécules d'azote. La présence de la silice amorphe peut cependant compliquer le phénomène en augmentant, comme nous l'avons observé pour les kieselguhrs, la surface spécifique de l'échantillon et en se recombinaut lors d'un traitement thermique (39). (64).

Nous avons examiné (59) deux échantillons activés de la même montmorillonite, préparés par E. Cheylan (18) et qui nous ont été fournis par J. Mering. Leurs caractéristiques déterminées par E. Cheylan (l.c.) et par Melle R. Glaeser (32) sont les suivantes :

Tableau IV

Echantillon	(Durée de l'attaque acide)	(% restant de teneur en ions Al, Mg, Fe.)	(Poids "moléculaire" de la maille)	(Capacité d'échange en valences par maille)
Terre naturelle	0	100	711	0,76
Terre activée n°100.	2 h.	46	555	0,30
Terre activée n°101.	4 h.	29	505	0,278

Les terres activées ont été d'abord neutralisées par une quantité de soude calculée d'après leur capacité d'échange. Leur eau de constitution a été ensuite évaluée à l'aide de la méthode précédemment décrite. Comme le montre la courbe de perte de poids de la figure 18, la terre n°100 contient ainsi 1,2 molécules d'eau de constitution (ou 2,4 OH) par maille. Les mesures faites sur la terre n°101 montrent que celle-ci ne contient plus que 0,95 mole H²O (ou 1,9 OH) par maille.

Nous avons déterminé les isothermes d'adsorption d'azote à -195° et de butane normal à 0° de ces terres activées. Les résultats correspondants figurent dans le Tableau V où sont donnés : la température T du traitement

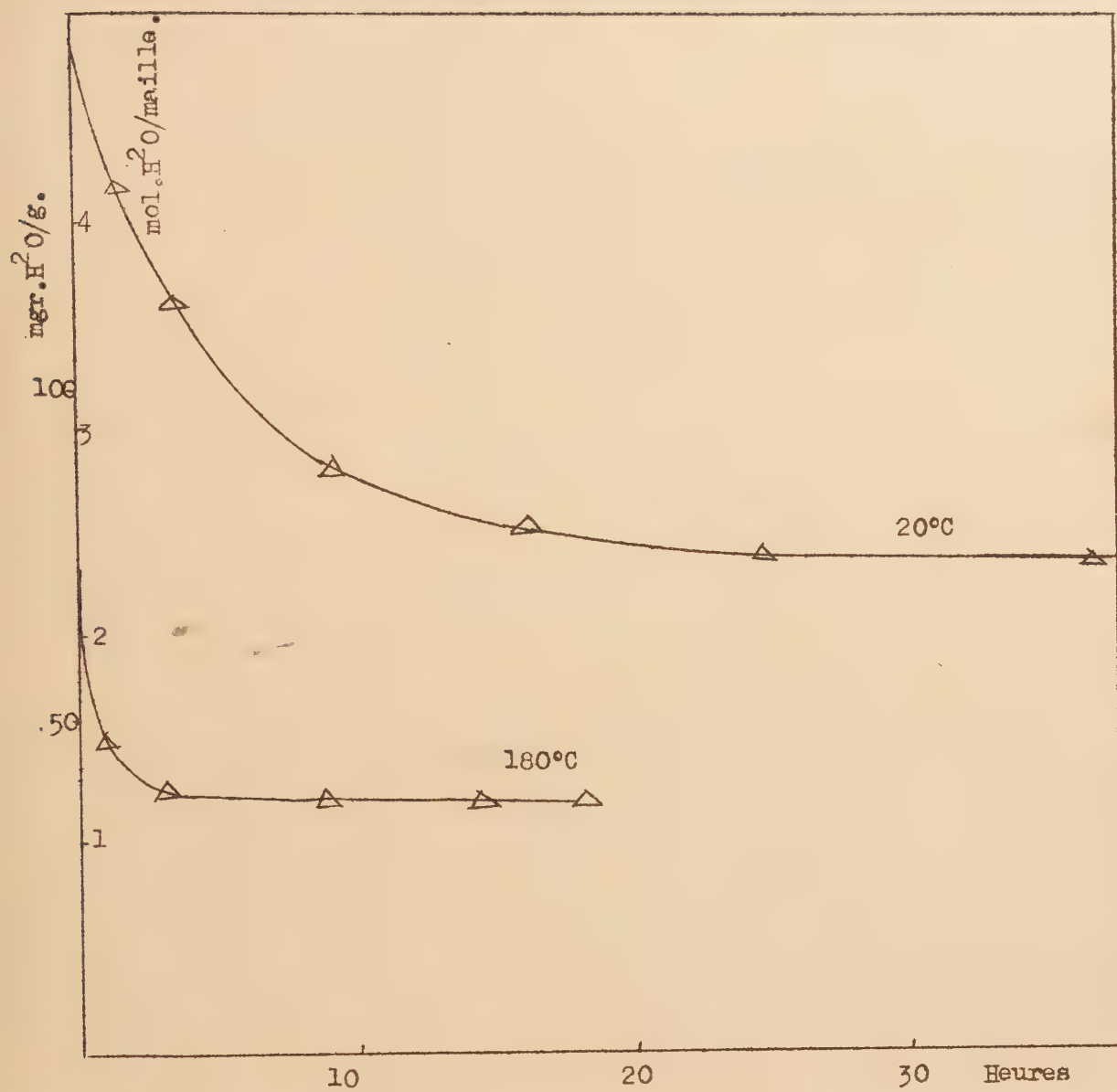


Fig.18. Perte de poids sous vide à 20° et à 180°C de la montmorillonite activée N° 100.

préalable sous vide jusqu'à obtention d'un poids constant sauf à 450° où il ne dure que 24 heures, et le nombre n des groupes hydroxyles par maille (eau de constitution). Les surfaces sont calculées en mètres carrés par gramme de terre calcinée à 900°, et en mètres carrés par molécule/maille. Les deux dernières colonnes du tableau donnent le type de l'isotherme dans la classification de Brunauer (16).

Tableau V

Produit examiné	T°C	n	Surface spécifique		Type d'isotherme	
			m ² /g.	m ² /maille	Azote	Butane
1- Terre activée n° 100	20	2,4	175	97.10 ³	II	IV
2- - id -	180	2,4	212	118	II	IV
3- - id -	450	2,1	157	87	II	II
4- Produit n°3 réhydraté	180	2,4	166	92	II	II
5- Terre activée n° 101	20	1,9	162	82	II	II
6- - id -	180	1,9	183	92	II	IV
7- - id -	450	0,7	144	73	II	II
8- Produit n°8 réhydraté	180	-	151	76	II	II
9- Terre naturelle	180	4,0	87	62	II	II

Avec l'azote, l'isotherme du type II est seule observée pour tous les échantillons de montmorillonite activée. Avec le butane, par contre, l'isotherme du type II n'est pas obtenue avec tous les échantillons; pour certains d'entre eux, l'isotherme est alors du type IV. Aux pressions relatives faibles et moyennes ce dernier type d'isotherme (35) possède la même forme que l'isotherme du type II. Cependant, à partir d'une pression relative d'environ 0,6, on observe un point d'inflexion brusque suivi d'une portion sensiblement linéaire, plus ou moins inclinée sur l'horizontale (fig.20) indiquant un ralentissement ou même l'arrêt de l'adsorption. Ce phénomène s'explique de la façon suivante: le gaz se condense dans les capillaires à une pression inférieure à la pression de vapeur normale et qui est donnée par la relation de Kelvin (63) :

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{\sigma V \cos \theta}{rRT}}$$

où p_0 est la tension de vapeur saturante, σ tension superficielle et V le volume molaire à la température T , θ l'angle de mouillage des parois du capillaire par le gaz condensé et r rayon du capillaire. L'adsorption s'arrête évidemment pour les capillaires remplis de liquide, et ce phénomène s'observe sur une isotherme d'adsorption d'autant plus nettement qu'il y a une proportion plus importante de capillaires de même rayon.

Le fait d'obtenir sur un même adsorbant des isothermes de types différents suivant l'adsorbat employé, n'a été que rarement observé, et les problèmes qu'il soulève seront examinés dans le paragraphe suivant.

Les résultats du tableau V montrent clairement que le traitement acide

enlève une fraction importante de l'eau de constitution. Il en est de même pour le chauffage à 450° , ainsi que nous l'avons déjà observé avec la montmorillonite naturelle.

Les terres désorbées à 20° (échantillon n°1 et 5) gardent une certaine quantité d'eau d'adsorption en plus des groupements hydroxydes de constitution. La portion de l'isotherme de butane après la condensation capillaire est alors plus inclinée sur l'horizontale (fig. 19) et le point d'inflexion disparaît même dans le cas de l'échantillon n°5 pour lequel l'isotherme d'adsorption de butane est du type II. Le phénomène de condensation capillaire n'apparaît plus, et il semble que l'eau d'adsorption restante interdit alors au butane l'accès des pores.

Les surfaces spécifiques des mêmes échantillons sont plus faibles que celles des échantillons débarrassés de l'eau adsorbée (échantillons n°2 et 6) ce qui souligne encore une fois l'influence de faibles quantités d'eau sur l'accessibilité des surfaces à l'azote.

L'isotherme du butane pour l'échantillon n°6 (fig.20) montre que l'adsorption qui a lieu après le point d'inflexion est plus importante que celle observée sur l'isotherme pour l'échantillon n°2. Ceci semble indiquer que la prédominance des capillaires de même rayon doit être plus faible, l'adsorption pouvant ainsi se poursuivre soit dans des capillaires de dimensions de plus en plus grandes suivant le mécanisme de la condensation capillaire, soit sur une des surfaces planes suivant le mécanisme de l'adsorption multimoléculaire.

La mesure des surfaces spécifiques des montmorillonites activées n°100 et 101 et de la terre naturelle démontre que l'activation entraîne une importante augmentation de la surface accessible à l'azote. Cependant la comparaison des surfaces spécifiques de ces terres ainsi que la forme des isothermes obtenues avec le butane semblent montrer qu'il existe un temps optimum d'activation, que du reste nous ne pouvons pas préciser, notre étude n'ayant porté que sur deux échantillons activés. Si ce temps est dépassé, la surface spécifique diminue et la structure poreuse particulière caractérisée par la prédominance des pores de mêmes dimensions, est détruite. Le traitement sous vide à 450° a un effet analogue (échantillons n°3 et 7) car les isothermes d'adsorption de butane sont de nouveau du type II et la surface spécifique diminue. La réhydratation des deux terres activées traitées au préalable à 450° sous vide entraîne une légère augmentation de la surface spécifique sans qu'on puisse toutefois de nouveau atteindre la surface spécifique de la terre chauffée seulement à 180° sous vide, alors que la réhydratation de la terre sodique naturelle (échantillon n°8 tableau IV) faisait disparaître l'effet du frittage. La texture des montmorillonites activées paraît ainsi plus fragile.

Pour autant qu'on puisse être affirmatif après examen de deux échantillons seulement, il semble qu'il y ait formation au cours de l'activation d'une texture poreuse de rayon de pore sensiblement uniforme. Elle pourrait résulter par exemple de la disparition au cours du traitement acide d'un feuillet ou d'une partie de feuillet dans un paquet de feuillets parallèles.

En résumé, si dans une montmorillonite naturelle les surfaces intérieures d'empilements de feuillets sont inaccessibles à des molécules non polaires, et si la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est relativement faible, on peut augmenter considérablement la surface accessible, en ayant

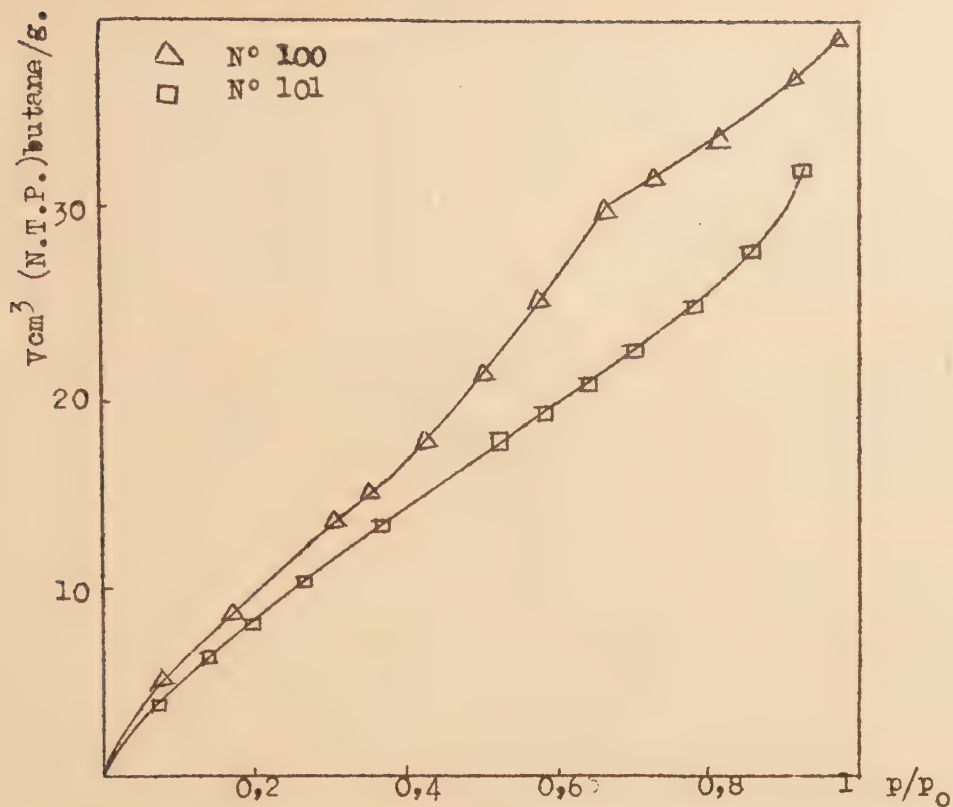


Fig. 19. Isothermes d'adsorption de butane normal à 0°C sur les montmorillonites N°100 et 101 désorbées à 20°C.

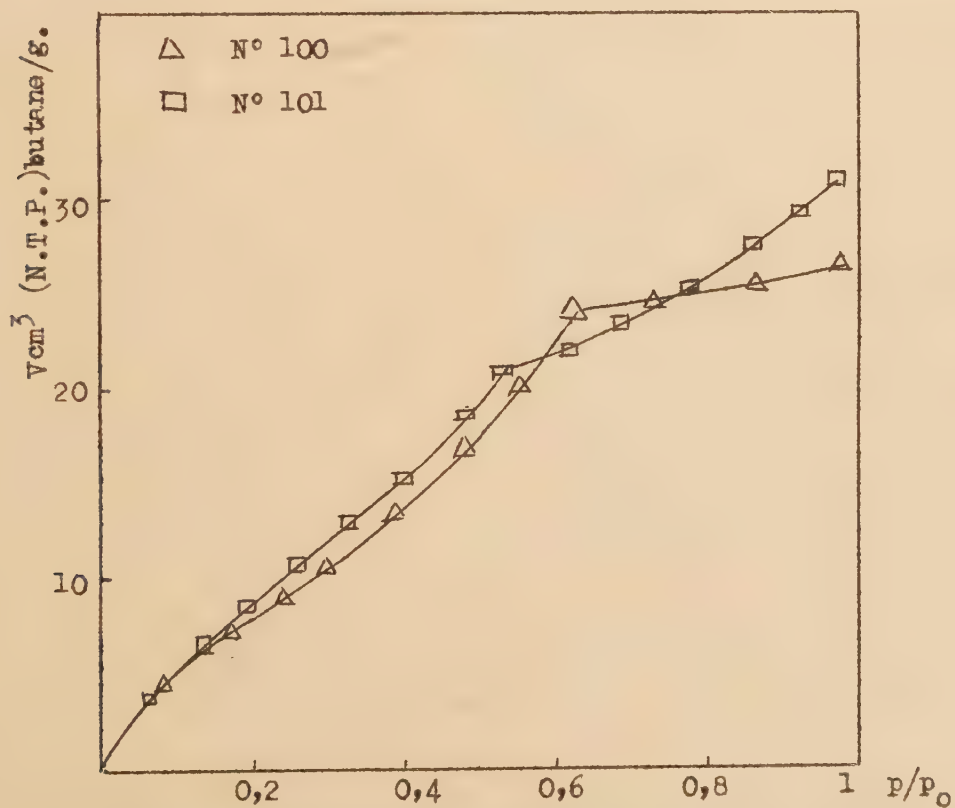


Fig. 20. Isothermes d'adsorption de butane normal à 0°C sur les montmorillonites N°100 et 101 désorbées à 180°C.

recours à un traitement qui enlève certains constituants de la terre. Le traitement thermique sous vide n'augmente la surface spécifique que dans la mesure où il élimine de l'eau adsorbée. Le traitement thermique entraînant le départ de l'eau de constitution de la montmorillonite naturelle ou activée s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique.

Le comportement d'un aluminat de nickel synthétique de structure également feuilletée, examiné dans le chapitre V, est à ce point de vue sensiblement différent.

V - Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote et de butane -

Il est nécessaire de consacrer un intérêt particulier aux isothermes de butane les plus caractéristiques, obtenues avec les montmorillonites naturelle et activée.

Pour les montmorillonites naturelles, les isothermes d'adsorption d'azote à -195° et de butane à 0° sont toutes du type II. La figure 21 permet de comparer l'isotherme d'azote de la figure 17 et l'isotherme de butane obtenues avec la montmorillonite sodique désorbée à 180° . Cette terre accuse une surface spécifique de $87 \text{ m}^2/\text{g.}$ calculée à partir de l'isotherme d'azote, et une surface deux fois et demi plus faible de $34 \text{ m}^2/\text{g.}$ calculée à partir de l'isotherme de butane, si l'on adopte pour aire de la section moyenne des molécules d'azote et de butane les valeurs de 16,2 et $32 \text{ \AA}^2$ respectivement, calculées à partir de la densité à l'état liquide de ces gaz (14).

Ainsi que nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, les terres activées peuvent par contre présenter des isothermes d'adsorption d'azote et de butane de type différent. L'isotherme de l'azote est toujours du type II, mais celle du butane peut être du type IV. Nous avons rapproché sur la figure 22 l'isotherme la plus caractéristique de butane de la figure 20 obtenue avec la terre n° 100 désorbée à 180° et l'isotherme correspondante d'azote.

L'isotherme du butane reproduite sur la figure 22 ressemble beaucoup aux isothermes d'adsorption d'argon, d'azote, d'oxygène et de butane obtenues par Emmett et de Witt (27) et aussi par Emmett et Cinnes (25) sur un verre poreux dont les pores ont un rayon sensiblement uniforme. Par la méthode B.E.T. on obtient la surface des parois des capillaires. D'autre part, le volume du gaz adsorbé au point d'inflexion qui correspond au remplissage des pores par le gaz condensé, est facilement converti en volume liquide, en admettant que la densité du liquide condensé dans les capillaires est celle du liquide à l'état normal (0,799 pour l'azote à -195° et 0,60 pour le butane à 0°). Cette hypothèse est justifiée par le fait que les différents gaz employés par Emmett et de Witt (27) pour un verre poreux, fournissent de cette façon la même valeur du volume de gaz liquéfié. On calcule ainsi le volume de l'espace des capillaires.

Si les capillaires sont supposés cylindriques, leur surface est :

$$S_p = 2 \pi r l; \text{ leur volume } V_p = \pi r^2 l; \text{ le rayon des capillaires est donc : } r = \frac{2 V_p}{S_p}$$

Si les capillaires sont supposés constitués par des larges surfaces planes parallèles, le rapport $\frac{2 V_p}{S_p}$ représente la distance entre ces deux plans.

Il est préférable, d'après les mêmes auteurs, d'employer dans cette

formule la valeur de S_p calculée à partir de l'isotherme d'azote; l'accord entre les valeurs de r fournies par l'adsorption de divers gaz par un même solide poreux est alors excellent.

Dans le cas de nos terres activées n°100 et 101, nous avons de cette manière obtenu pour r la valeur de 10 Å. Cette valeur concorde avec notre hypothèse que l'activation de la montmorillonite entraîne la disparition d'un feuillet ou d'une partie de feuillet dans un paquet de feuillets parallèles, car l'épaisseur d'un tel feuillet est voisine de 10 Å.

Il est aisé de calculer la valeur de la pression relative à laquelle devrait correspondre le point d'inflexion de l'isotherme d'azote, si celle-ci avait la même forme que l'isotherme de butane. En effet, le point d'inflexion de l'isotherme de butane fournit pour le volume géométrique des pores la valeur de 0,108 cm³. Pour remplir ce volume avec de l'azote à -195° il faut 69 cm³ de ce gaz; on peut donc lire sur la figure 22 qu'un point d'inflexion caractéristique de l'isotherme du type IV, correspondant à 69 cm³ d'azote adsorbé aurait lieu à la pression relative de 0,32.

Les différences entre les isothermes d'adsorption d'azote et de butane sur la montmorillonite activée, paraissent difficiles à expliquer.

Quelques expérimentateurs ont également rapporté que, pour un même adsorbant, les isothermes d'adsorption de différents gaz peuvent être du type I et II. Schlüter (55) a ainsi trouvé que sur le verre en poudre et sur l'argent, le sulfure de carbone fournit des isothermes en S du type II, alors que le pentane donne des isothermes du type Langmuir (type I). De même Pidgeon (51) a observé une isotherme du type I pour l'adsorption du benzène par une silice activée et des isothermes du type II pour la fixation de l'eau et de l'éthanol par le même adsorbant. Plus récemment, Emmett et de Witt (27) ont signalé un cas analogue concernant l'isotherme d'adsorption du gaz carbonique sur un verre poreux. Alors que celle-ci est du type pseudo-Langmuir, les isothermes d'adsorption d'autres gaz sont du type IV; elles présentent donc le phénomène de condensation capillaire.

Dans la théorie d'adsorption multimoléculaire, les différences signalées plus haut s'expliquent en supposant que les forces d'adsorption dans la première couche sont à peu près les mêmes pour tous les gaz, (les valeurs de la constante c , de la relation de Brunauer, Deming, Deming et Teller (16), sont à peu près égales) mais les forces additionnelles d'adsorption (la constante g) apparaissant dans la dernière couche sont très différentes. Elles sont faibles pour les gaz donnant les isothermes du type II et fortes pour ceux donnant les isothermes du type I. Des forces moyennes donnent des isothermes du type IV. Cette théorie rend ainsi compte, mais de manière purement qualitative, des divergences dans les isothermes d'azote et de butane sur la montmorillonite activée.

Il importe cependant de noter que le fait d'obtenir sur le même adsorbant des isothermes différentes, tantôt du type II et tantôt du type IV, ne semble pas avoir été signalé.

Les surfaces que nous avons calculées pour la montmorillonite activée n°100 désorbée à 180° sont de 212 m²/g pour l'isotherme d'azote et de 83 m²/g pour l'isotherme de butane. La surface calculée à partir de l'isotherme de butane est donc toujours deux fois et demi plus faible que celle calculée à partir de l'isotherme d'azote.

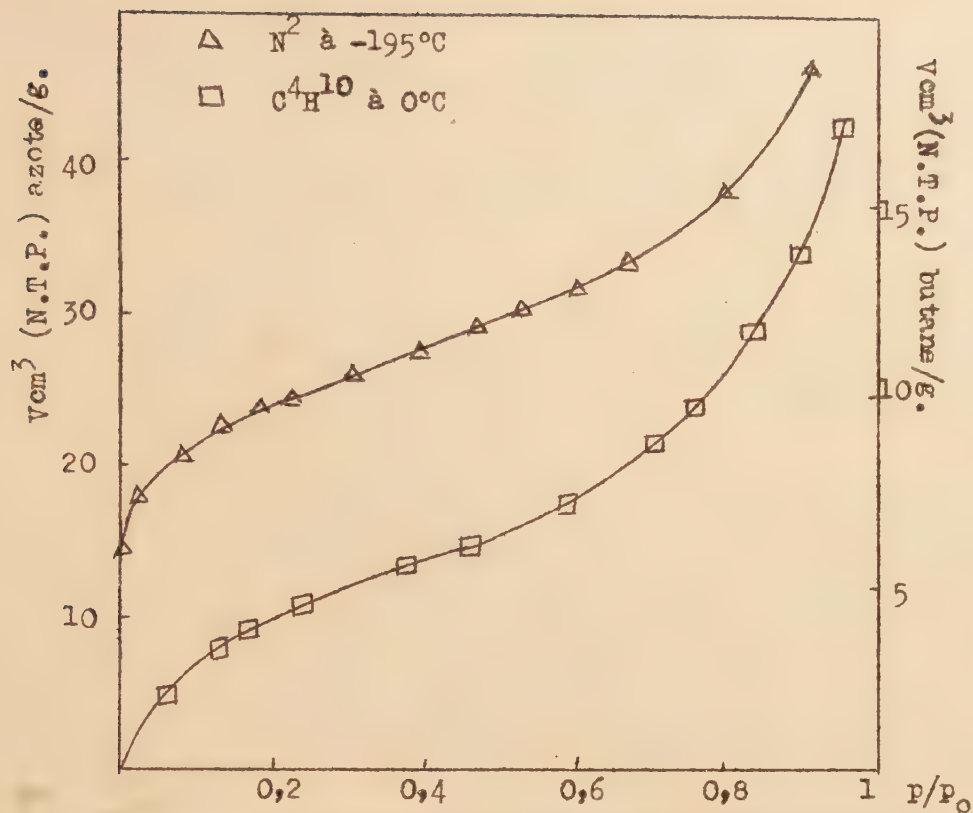


Fig. 21. Isothermes d'adsorption d'azote et de butane sur la montmorillonite non activée.

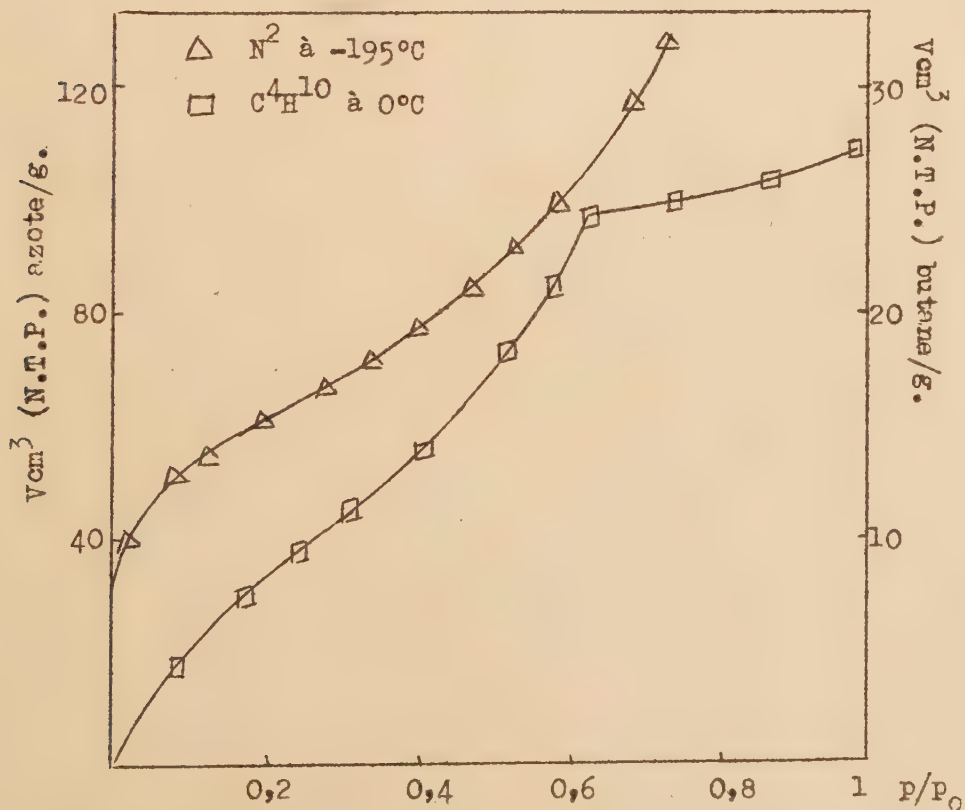


Fig. 22. Isothermes d'adsorption d'azote et de butane sur la montmorillonite activée N°100.

La raison pour laquelle les surfaces calculées à l'aide des isothermes de butane sont trop faibles, ne paraît pas encore élucidée. D'autres valeurs de l'aire moléculaire ont été proposées par différents auteurs (47), de façon à ce que les surfaces calculées soient sensiblement égales à celles obtenues avec l'azote.

Pour le butane ces aires révisées varient de $39,7 \text{ Å}^2(11)$ à $54 \text{ Å}^2(33)$ au lieu de 32 Å^2 , valeur calculée à partir de la densité à l'état liquide de ce gaz (14).

Récemment Nay et coll. (47) ont étudié l'adsorption d'azote, de butane normal et d'autres gaz par des charbons de noix de coco plus ou moins activés. Toutes leurs isothermes sont du type Langmuir (type I) ce qui est normal pour ces charbons dont le très faible diamètre des pores ne permet l'établissement de plus d'une couche unimoléculaire.

On sait que l'activation des charbons a pour effet l'augmentation du diamètre des pores. Les recherches de Nay montrent que les molécules adsorbées de butane sont orientées horizontalement. Pour les échantillons pas ou peu activés, il est nécessaire d'utiliser pour l'aire de la section moyenne de la molécule de butane la valeur de 60 Å^2 pour que les surfaces spécifiques calculées à l'aide des isothermes de butane soient égales à celles calculées à partir des isothermes d'azote. Pour les échantillons activés, la valeur qu'il faut donner à l'aire de la molécule de butane descend jusqu'à $40,7 \text{ Å}^2$. Les échantillons peu ou pas activés semblent donc contenir des pores inaccessibles au butane, mais qui le deviennent par activation.

Pour qu'il y ait accord entre les surfaces spécifiques de nos montmorillonites, déterminées à partir des isothermes d'azote et de butane, il faudrait prendre pour l'aire de la section moyenne de la molécule de butane la valeur de $32 \times 2,5 = 80 \text{ Å}^2$. Une valeur aussi importante de cette aire ne semble pas avoir été jusqu'ici signalée.

L'ensemble de ces résultats s'explique donc par une hypothèse déjà ancienne selon laquelle les molécules longues et étroites de butane n'accèdent que difficilement à la surface interne de l'adsorbant poreux et peuvent être ainsi bloquées hors de pores et craquelures de très faible diamètre. Mais Davies, de Witt et Emmett (21) ont trouvé que la surface d'un adsorbant non poreux calculée à l'aide de l'isotherme d'adsorption de krypton est plus faible que celle déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, malgré le fait que la molécule de krypton soit parfaitement symétrique et que son aire moléculaire soit plus faible que celle de la molécule d'azote. Il en est de même pour la molécule de fréon (CHCl_2F) qui tout en étant un peu plus grande que celle d'azote ou de krypton, mais plus petite que celle de butane, fournit des surfaces spécifiques inférieures à celles obtenues avec le butane.

Davies, de Witt et Emmett pensent ainsi que la structure de la surface de l'adsorbant peut avoir de l'influence sur la compacité de l'empilement (packing) des molécules dans la couche adsorbée. Mais nos résultats montrent également que la forme de l'isotherme dépendrait aussi bien de la texture de cette surface que de la nature du gaz, et l'ensemble de ces faits tend à montrer que l'adsorption physique manifeste une spécificité notable vis à vis du gaz employé.

CHAPITRE IV

ETUDE de CATALYSEURS FISCHER

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'un solide tel que la montmorillonite, dont la particule élémentaire est formée de feuillets empilés parallèlement, offre aux molécules non polaires l'accès à une fraction relativement faible de la surface totale des feuillets. Mais nous avons également démontré qu'un traitement susceptible d'enlever certains constituants de cette terre, augmente notablement la surface accessible, sans que celle-ci puisse toutefois devenir du même ordre de grandeur que la surface totale.

Sur la base de ces conclusions, il est dès lors possible d'aborder l'examen de la texture de catalyseurs Fischer dans lesquels peuvent exister certains constituants à structure feuilletée tels que l'aluminate ou le silicate hydraté de nickel.

Il est cependant nécessaire de souligner que l'étude de catalyseurs Fischer doit être abordée avec certaines précautions en raison des faits suivants. Tout d'abord plusieurs auteurs (10) (29) (42) ont signalé que si, dans un composé à structure feuilletée, on provoque une exfoliation de lamelles élémentaires, il peut en résulter un accroissement de surface spécifique. D'autre part, selon les conditions de préparation ou de traitement hydrothermal des silicates hydratés, et notamment selon la valeur du pH au cours de ces opérations, les feuillets formés peuvent ou bien rester dispersés ou bien au contraire s'ordonner parallèlement en un empilement analogue à celui de la particule primaire d'une montmorillonite (22). Il est évident que la surface spécifique (mesurée par adsorption d'azote) d'une substance à structure lamellaire peut dépendre de l'arrangement des feuillets élémentaires.

Comme précédemment, toute mesure d'adsorption nécessite un traitement thermique préalable sous vide, et il subsiste de ce fait un doute sur les possibilités de transposition directe des résultats obtenus aux catalyseurs utilisés en synthèse (52). Par contre, la réduction mise à part, le traitement préalable sous vide des catalyseurs sera identique à celui subi par les montmorillonites examinées plus haut et l'aluminate étudié au chapitre V, aussi les modifications éventuelles survenues au cours de ce traitement sont susceptibles de garder un certain parallélisme.

I- Texture et surface spécifique des catalyseurs au nickel non réduits .-

Les catalyseurs Fischer étudiés ici sont ceux utilisés depuis plusieurs années dans notre laboratoire (53). Leur constituant actif est le nickel, tandis que les promoteurs sont constitués par l'alumine et l'oxyde de manganèse. On précipite ces individualités sur les différentes espèces de kieselguhr décrites dans le chapitre II.

Dans 480 cm³ d'une solution aqueuse des nitrates cristallisés de nickel (100 g.) d'aluminium (15 g.) et de manganèse (20 g.) contenant du kieselguhr (24 g.) en suspension, on ajoute 120 cm³ d'une solution de carbonate de potassium (34 g.). Dans ces conditions, le pH en fin de précipitation atteint la valeur de 12. Sauf pour certaines préparations étudiées dans ce chapitre, l'ensemble est porté à l'ébullition, filtré, lavé à l'eau froide et séché

à l'étuve à 110°C. Le catalyseur contient environ 100 parties de kieselguhr pour 90 parties de nickel.

Seuls les catalyseurs C.I.42 et C.I.42' ont été préparés selon une méthode différente qui consiste en une précipitation à pH constant égal à 9. Ainsi que nous le verrons plus loin, le diagramme de rayons X et les propriétés superficielles du catalyseur C.I.42 préparé dans ces conditions particulières sont différents de ceux des autres catalyseurs préparés dans les conditions standards.

Enfin, certaines préparations ne contiennent pas de kieselguhr, mais les proportions de tous les autres constituants sont les mêmes.

La composition chimique et la structure des catalyseurs Fischer et de leurs constituants ont été l'objet d'études approfondies faites par Trambouze (66). D'après celui-ci (64), la formation de l'aluminate de nickel hydraté se produit au cours de l'ébullition du précipité, alors que le silicate ne se formerait qu'à partir de 220° au cours du traitement thermique. Le chauffage à 150° sous vide n'entraîne, d'après Trambouze, aucune modification dans l'état de combinaison de nos catalyseurs.

Nous avons mesuré les surfaces spécifiques par adsorption d'azote à -195° et les densités à l'hélium, après avoir fait subir à chaque échantillon divers traitements entraînant une perte de poids plus ou moins importante. Les résultats de ces expériences figurent dans les tableaux VI.

Le traitement auquel on soumet le catalyseur est défini dans la deuxième colonne de ces tableaux où figurent également les pertes relatives de poids entraînées par ce traitement (colonne 3), les densités à l'hélium (colonne 4) et les surfaces spécifiques mesurées. Ces dernières sont rapportées au gramme de catalyseur dans son état au moment de la mesure (A) (colonne 5) et également au gramme de catalyseur non réduit désorbé sous vide à 150° jusqu'à poids constant (B) (colonne 5). Nous pensons avec Anderson (5) que la colonne B traduit mieux les variations de surface spécifique des catalyseurs, la masse des produits volatils (H_2O , CO_2) n'intervenant pas dans le calcul de cette surface.

L'échantillon n°1 est un catalyseur contenant le nickel et les promoteurs (Al_2O_3 , MnO) sans le kieselguhr. De plus, il n'a pas subi l'ébullition à laquelle on soumet normalement les catalyseurs Fischer immédiatement après leur précipitation. Après filtration et lavage, le gâteau filtré a été séché à l'air à la température ambiante et non à l'étuve à 110°; Trambouze (64) a montré que dans ces conditions il n'y a sensiblement pas de combinaison entre l'hydroxyde ou les carbonates basiques de nickel et l'alumine de ce catalyseur. Nous verrons que cette masse solide peut être considérée à juste titre comme un "complexe" de carbonates basiques.

L'échantillon n°2 est tout à fait semblable au n°1 à la différence près que le précipité formé a été soumis à l'ébullition et que le gâteau filtré a été séché à l'étuve à 110°. Dans une telle préparation, environ 37% du nickel qu'elle contient, entrent en combinaison avec l'alumine (64)

Les échantillons n°3, 4 et 5 ont été tous trois préparés exactement de la même façon; ils ne diffèrent que par la nature du kieselguhr utilisé comme support. L'échantillon n°3 contient du kieselguhr brut; l'échantillon n°4 contient le même kieselguhr ayant subi au préalable le traitement par la solution chaude de carbonate de sodium à 5% afin d'éliminer la fraction de la silice la plus apte à se combiner avec l'oxyde de nickel. L'échantillon n°5 qui

Tableau VI-1

<u>Catalyseur</u>	<u>Traitement</u>	(Perte de poids %)	(Densité à l'hélium)	(Surfaces spécifiques (m ² /g)	
				A	B
1-Catalyseur sans kieselguhr n'ayant pas subi l'ébullition	Désorption sous vide à 20° -	23,9	2,26	108	125
	Désorption sous vide à 150°	34,6	2,40	82	82
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	60,4	4,13	78	47
2-Catalyseur sans kieselguhr ayant subi l'ébullition	Désorption sous vide à 150°	12,7	2,96	35	35
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	32,9	5,43	82	63

Tableau VI-2

3-Catalyseur Fischer contenant le Fil- ter-Cel brut (C.I. 46)	Désorption sous vide à 20°	8,5	2,61	21	23
	Désorption sous vide à 150°	14,4	2,52	23	23
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	36,3	2,99	63	47
4-Catalyseur Fischer contenant le Fil- ter-Cel traité au carbonate de so- dium (C.I.46')	Désorption sous vide à 20°	10,8	2,52	22	24
	Désorption sous vide à 150°	15,7	2,17	21	21
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	37,5	-	89	66
5-Catalyseur Fischer contenant le Fil- ter-Cel traité aux acides (C.I.39)	Désorption sous vide à 20°	4,3	-	28	30
	Désorption sous vide à 180°	11,0	-	39	39
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 180°	22,8	-	87	75

est un catalyseur fischer utilisé par Perrin (49) dans son étude des évolutions chimiques subies par le catalyseur au cours de divers traitements thermiques, réducteurs ou non, contient le même kieselguhr, mais celui-ci a été traité au préalable par les acides minéraux. Les supports de ces trois catalyseurs ont été décrits et étudiés dans le chapitre II.

Comme ces catalyseurs ont été portés à l'ébullition après leur précipitation, une partie importante de nickel (70% environ) est à l'état d'hydroalu-
minate ainsi que le montrent les analyses de Trambouze (67) et sauf pour l'échan-

tillon n°4 (65) il y a possibilité de formation de silicate dès 220°.

Les pertes de poids figurant pour l'échantillon n°5 au tableau VI-2 sont nettement inférieures à celles obtenues pour ce même catalyseur par Perrin (49) dans des traitements thermiques soit beaucoup plus courts mais brutaux, soit plus prolongés. D'après Trambouze (64) les conditions du traitement thermique influent non seulement sur les pertes de poids du catalyseur, mais également sur l'état de combinaison de ses constituants.

De même, l'échantillon n°3 dont le kieselguhr contient de la silice susceptible d'entrer en combinaison avec les oxydes basiques, accuse une perte de poids plus faible que celle de l'échantillon n°4, dont le kieselguhr a été traité au carbonate de sodium et qui, à l'analyse, n'accuse effectivement aucune formation de silicate (65).

La perte de poids plus faible des échantillons n°3 et 5 pourrait alors s'expliquer par le fait qu'une partie de l'eau contenue initialement dans le catalyseur y est demeuré au terme du traitement thermique probablement sous forme d'eau de constitution des hydrosilicates et hydroaluminates que contiennent les échantillons n°3 et 5. Elle serait de ce fait incapable de s'évaporer lors du traitement à 150° ou même à 450° en ce qui concerne le silicate, ainsi que nous l'avons observé dans le cas de la montmorillonite.

Les échantillons n°6 et 7 ont été préparés par précipitation à pH constant égal à 9. Ils contiennent tous les deux le filter-Cel traité aux acides minéraux et ne diffèrent que par le fait que l'échantillon n°7 a subi l'ébullition aussitôt après sa précipitation et contient de ce fait de l'hydroaluminate de nickel (65% de nickel combiné) (65). Il semble que les conditions spéciales de préparation sont responsables de la structure (66) et des propriétés superficielles un peu différentes des catalyseurs de ce groupe et notamment de l'échantillon n°7 qui mérite une étude particulière.

L'examen des valeurs de surfaces spécifiques des tableaux VI montre que contrairement aux produits préparés et examinés par de Lange et Visser (22) comme par Anderson (6), nos catalyseurs non réduits ont de faibles surfaces spécifiques, sauf dans le cas des échantillons n°1 et 6 qui n'ont pas subi l'ébullition - (et qui ne contiennent pas de ce fait d'hydroaluminate de nickel) et de l'échantillon n°7 qui l'a subi, mais qui a été préparé par précipitation à pH constant.

Sauf pour ces trois échantillons, nos mesures n'accusent donc pas la présence des gels de grande surface spécifique décrits par Anderson (6). En effet, les catalyseurs d'Anderson contiennent à la place d'alumine des promoteurs tels que la magnésie et la thorine, inaptes à se combiner à l'oxyde de nickel (5). D'autre part, le traitement acide du kieselguhr d'Anderson paraît moins énergique que le nôtre car il n'entraîne pas d'augmentation de la surface spécifique de ce support. Le kieselguhr de cet auteur ne contient donc probablement pas le gel de silice décrit dans le chapitre II, ainsi d'ailleurs que l'attestent les photographies au microscope électronique illustrant le mémoire d'Anderson. De ce qui précède on peut conclure à l'absence dans de tels catalyseurs, de combinaisons à structure feuilletée. Les catalyseurs d'Anderson sont, d'après cet auteur, des gels de carbonate basique de cobalt, la texture du gel entraînant une surface spécifique importante.

Parmi nos catalyseurs, seuls les échantillons n°1 et 6 n'ayant pas subi l'ébullition peuvent être comparés aux catalyseurs de l'auteur américain.

Tableau VI-3

<u>Catalyseur</u>	<u>Traitement</u>	Perte de poids (%)	Densité à l'hélium	Surfaces spécifiques (m ² ./g.)	
				A	B
6-Catalyseur Fischer contenant le fil- ter-Cel traité aux acides, précipita- tion pH constant, pas d'ébullition (C.I.42')	Désorption sous vide à 20°	2,3	2,32	122	130
	Désorption sous vide à 150°	8,7	2,22	130	130
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	29,0	-	117	91
7-Catalyseur Fischer contenant le Filter- Cel traité aux aci- des, précipitation pH constant, ébullition (C.I.42)	Désorption sous vide à 20°	2,1	2,15	119	130
	Désorption sous vide à 150°	11,0	2,54	118	118
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	27,6	3,37	140	114

Ils possèdent en effet des surfaces spécifiques importantes qui diminuent lors de la réduction. D'après Trambouze (66) il n'y a pas eu de combinaison entre les constituants de ces catalyseurs du fait de l'absence de l'ébullition. On vérifie effectivement que l'échantillon n°2 absolument analogue à l'échantillon n°1 mais ayant subi l'ébullition contient de l'aluminate de nickel et possède une surface spécifique bien inférieure à celle du produit précédent.

L'opération d'ébullition ne paraît intervenir que dans la mesure où elle provoque la formation d'hydroaluminate de nickel, dont la présence entraîne une surface spécifique faible comparée à la surface spécifique du complexe de carbonates basiques.

Tableau VI-4

<u>Catalyseur</u>	<u>Traitement</u>	Perte de poids (%)	Densité à l'hélium	Surfaces spécifiques (m ² ./g.)	
				A	B
8-Catalyseur sans alumine ni kiesel- guhr ayant subi l'ébullition	Désorption sous vide à 150°	2,2	3,18	125	125
	Réduction à 450° et désorp- tion sous vide à 150°	47,0	7,97	2,2	1,6

En effet les résultats du tableau VI-4 qui concernent l'échantillon n°8, analogue à l'échantillon n°2, mais ne contenant pas d'alumine, montrent qu'en l'absence de formation d'hydroaluminate et malgré l'ébullition, la surface spécifique du catalyseur non réduit reste importante. C'est donc uniquement tant que l'hydroaluminate de nickel ne s'est pas formé ou lorsque sa formation est impossible, que nos catalyseurs sont constitués par un gel de carbonates basiques de surface spécifique importante.

La densité à l'hélium des échantillons soumis à l'ébullition est en général plus forte que celle de mêmes échantillons n'ayant pas subi cette opération. Ce phénomène peut être dû à la présence de l'hydroaluminate de nickel dont la densité est supérieure (Chapitre V) à celle du gel des carbonates basiques.

Par contre, les catalyseurs préparés dans les conditions standard et ayant subi l'ébullition, dont l'analyse et le diagramme des rayons X accusent la présence d'hydroaluminate de structure feuilletée à empilement ordonné (échantillon n°7 excepté) possèdent de faibles surfaces spécifiques. Il en est de même pour l'hydroaluminate de nickel lui-même, ainsi que nous le verrons dans le chapitre V; cette constatation concernant l'aluminate, composé à structure feuilletée à empilement ordonné (65) est à rapprocher de nos mesures sur un silicate de même structure- la montmorillonite (Chapitre III). Les surfaces internes d'un tel empilement sont inaccessibles à l'azote et la surface mesurée par adsorption de ce gaz est faible.

Enfin une différence essentielle au point de vue des propriétés superficielles et du diagramme des rayons X apparaît entre l'échantillon n°7 et tous les autres, ayant comme lui, subi l'ébullition. En effet, contrairement aux produits exempts de kieselguhr dont la surface spécifique importante (échantillon n°1) diminue du fait de l'ébullition (échantillon n°2) et contrairement aux catalyseurs précipités à pH variable et ayant subi l'ébullition (N°3, 4 et 5) qui contiennent de l'hydroaluminate et possèdent une faible surface spécifique, seul le catalyseur du tableau VI-3 garde après l'ébullition (n°7) une surface spécifique sensiblement égale à celle qu'il avait antérieurement (n°6). Cependant les analyses de Trambouze montrent que 60% environ du nickel total sont passés à l'état d'hydroaluminate. Il apparaît ainsi que dans le cas du catalyseur n°7, l'hydroaluminate formé offre une surface accessible à l'azote bien plus importante que dans les cas précédents. Mais le diagramme des rayons X accusant l'absence de la grande équidistance et de ses ordres supérieurs

[Trambouze (65)] traduit la désorganisation des feuillets élémentaires. Le maintien d'un pH=9 au cours de la précipitation et de l'ébullition de ce catalyseur, peut être responsable de l'absence constatée de l'arrangement parallèle de feuillets d'hydroaluminate formés, tout comme la valeur du pH influe sur les mêmes phénomènes lors de la synthèse d'hydrosilicate (22). Il en résulte une surface spécifique importante, car les feuillets n'ont plus de "surface interne" et deviennent totalement accessibles à l'adsorbat (42). Cette constatation nous incite à penser qu'une mesure des surfaces spécifiques des composés à structure feuilletée doit pouvoir le plus souvent fournir des indications sur le degré d'empilement ou de dispersion de lamelles.

Comme les deux échantillons n°5 et 7 précipités sur la même espèce de kieselguhr offrent suivant les conditions de leur préparation un arrangement respectivement ordonné et dispersé des lamelles d'hydroaluminates formés et des surfaces spécifiques respectivement faibles et importantes, il y a lieu

d'insister sur la nécessité de définir aussi rigoureusement que possible les paramètres du mode de préparation des catalyseurs Fischer, afin que malgré la complexité de ces masses de contact et des phénomènes qui peuvent se produire au cours de leur élaboration, il soit possible d'obtenir des catalyseurs reproductibles.

En résumé, la présence des composés de structure feuilletée dans les catalyseurs non réduits du procédé Fischer n'entraîne pas toujours une surface spécifique importante. Comme les surfaces internes des empilements de feuillets sont inaccessibles aux molécules non polaires, mais le deviennent quand les feuillets sont dispersés, les faibles valeurs de surfaces spécifiques de certains de nos catalyseurs traduisent l'empilement ordonné des lamelles élémentaires formées par interaction des constituants acides et basiques de ces catalyseurs.

L'augmentation de la surface spécifique des catalyseurs Fischer dans lesquels se forment ces combinaisons, par rapport à celle de leurs constituants, peut, dans ces circonstances, ne pas être observée.

Cependant, les constatations de de Lange et Visser sont vérifiées pour un catalyseur préparé dans les conditions qui maintiennent la dispersion des feuillets formés, toutes les surfaces des feuillets étant alors recouvertes par le gaz adsorbé.

Enfin, nous avons pu obtenir des catalyseurs-gels un peu analogues à ceux d'Anderson toutes les fois que l'absence d'ébullition du précipité des carbonates basiques ou l'absence d'alumine interdisait la formation des combinaisons de structure feuilletée telles que l'hydroaluminate de nickel.

II - Catalyseurs Fischer réduits -

Etant donné l'influence du régime de montée de température sur la composition des catalyseurs Fischer (68), nous avons utilisé un même régime thermique pour la réduction de tous les catalyseurs que nous avons étudiés. Sauf le fait que nos échantillons ont été chauffés au préalable à 150° sous vide [traitement qui du reste ne semble pas modifier la composition de ces catalyseurs (64), mais peut tout de même avoir des conséquences sur l'évolution ultérieure (49)], le processus de réduction était le même que celui préconisé par Perrin (50) dans ses essais d'activité de catalyseurs Fischer.

L'hydrogène envoyé dès le début de l'opération à une vitesse spatiale horaire de 100 a été débarrassé de toute trace d'oxygène par passage sur l'amianté platinée et soigneusement desséché. La période de montée de température durait deux heures et la température de 450° était maintenue pendant 16 heures. La durée de refroidissement au cours duquel l'hydrogène continuait à circuler sur le catalyseur était de trois heures et demi environ.

L'examen des tableaux VI montre que la surface spécifique de tous les catalyseurs, sauf les échantillons N°1, 6 et 8, augmente notablement du fait de la réduction. Ce phénomène est en opposition avec les mesures d'Anderson(5) dont tous les catalyseurs présentent une diminution de la surface spécifique après réduction. Cependant, pour les catalyseurs de cet auteur, on peut conclure (parag.1) à l'absence de combinaisons à structure feuilletée; on n'affaire dans tous les cas, qu'à des gels de carbonate basique de cobalt. La diminution lors

de la réduction de la surface spécifique de tels catalyseurs entraîne, d'après Craxford (20) une agglomération de la masse de contact.

Seuls nos échantillons N°1, 6 et 8 se comportent comme les catalyseurs d'Anderson. En effet, ils ne contiennent pas de combinaisons à structure feuilletée, et ont une texture de gel des carbonates basiques analogue à celle des catalyseurs d'Anderson et à la réduction ils se comportent comme ces derniers.

Cependant comme le traitement thermique favorise dès 220° [Trambouze (64)] la formation d'hydrosilicate de nickel, la diminution excessive de la surface spécifique du gel (échantillon n°8) peut être contrebalancée par la présence de feuillets d'hydrosilicates engendrés au cours du traitement thermique réducteur (échantillon n°6). En effet, l'absence d'empilement régulier de feuillets d'hydrosilicate de nickel formés au cours d'un traitement à 500° [de Lange et visser (22)] fait que la surface accessible est celle de feuillets individuels.

Pour tous les catalyseurs préparés selon les méthodes habituelles (échantillons n°2, 3, 4, 5) et contenant donc à l'origine des hydroaluminates de nickel, on constate après réduction une augmentation de la surface spécifique qui, sauf pour l'échantillon n°2 exempt de kieselguhr et n°4 contenant le kieselguhr traité au carbonate, peut également être due en partie à l'apparition de feuillets d'hydrosilicates.

Il résulte de ceci qu'une structure feuilletée est nécessaire pour empêcher que la surface spécifique ne diminue au cours du traitement réducteur. Ce phénomène pourrait alors s'expliquer de la façon suivante (60).

Nous avons montré au chapitre III que si un solide à structure feuilletée est privé d'une partie de ses constituants, sans que cela entraîne l'effondrement de la structure, la surface accessible aux molécules non polaires augmente nettement. L'importance des réactions de dissociation subies par les catalyseurs Fischer [Perrin (49)] au cours du traitement thermique, même en l'absence de réduction, nous incite à penser que la même explication doit être valable dans ce cas, et l'accroissement de surface que l'on observe pour les catalyseurs contenant initialement des composés à structure lamellaire à empilement ordonné (hydroaluminate de nickel) serait dû à l'existence des pores provoqués par le départ d'une fraction importante des constituants initiaux des catalyseurs. Mais il peut être également la conséquence de la formation d'hydrosilicates à structure feuilletée désordonnée. Le départ de l'eau de constitution de l'aluminate de nickel examiné dans le chapitre V entraîne une augmentation importante de la surface spécifique de ce composé, sans qu'il y ait dispersion de l'empilement de feuillets (68). Cependant la structure lamellaire ordonnée de l'hydroaluminate, si elle n'est pas directement responsable de l'augmentation de la surface spécifique, peut jouer un rôle en évitant l'effondrement du réseau lors de réactions de dissociation et de réduction. L'absence de cette structure dans le gel de carbonate basique de nickel entraîne, ainsi que nous l'avons vu plus haut, un effondrement de la texture qui se traduit par la diminution de la surface spécifique et une agglomération de la masse de contact.

III - Influence du support sur l'aire superficielle des catalyseurs Fischer-

Dans le chapitre II, nous avons décrit en détail les trois sortes de kieselguhr utilisés comme support des catalyseurs Fischer examinés plus haut. A la lumière des indications obtenues précédemment, il est intéressant de comparer les catalyseurs préparés selon une même méthode et qui ne diffèrent que par

le traitement préalable subi par le support.

Le tableau VII permet de comparer les surfaces spécifiques initiales des supports et celles des catalyseurs qui contiennent ces différents kieselguhrs.

TABLEAU VII

Catalyseur	Traitement subi par le support	Surface spéc. du support	Surface spécifique du catalyseur				Rendement (d'après Perrin)
			non réduit		réduit		
			Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
2-Catalyseur sans support..	-	-	35	35	63	63	-
3-C.I.46	non traité	18	23	30	47	49,5	14
4-C.I.46'	Traitement par le carbonate de sodium.....	17	21	29,5	66	49	22
5-C.I.39	Attaque par les acides (ClH+NO ³ H).. ..	27	39	32,5	75	52	75

Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont celles déterminées expérimentalement et celles qu'il est possible de calculer en supposant l'additivité des surfaces spécifiques du kieselguhr et de l'ensemble des autres constituants du catalyseur où seul l'hydroaluminate de nickel est susceptible de se former (échantillon n°2). Dans la dernière colonne figure, d'après Perrin (68) le rendement en synthèse (en grammes d'hydrocarbures liquides par m³. de gaz de synthèse).

Le kieselguhr traité à l'acide contient 14,5 % de silice susceptible de réagir à chaud avec le carbonate, tandis que le kieselguhr brut n'en contient que 8 % (Chapitre II). Le kieselguhr traité au carbonate ne contient plus de silice "réactive" et son inertie chimique a été effectivement vérifiée par Trambouze (65), dont les analyses prouvent l'absence de formation d'hydro-silicate de nickel dans le kieselguhr contenant ce support.

Alors que les surfaces spécifiques des catalyseurs non réduits contenant le support brut et le support traité au carbonate (échantillons n°3 et 4) sont pratiquement égales, les surfaces des mêmes catalyseurs réduits diffèrent notablement. L'échantillon n°4 ne contenant pas de silicate offre après la réduction une surface plus importante que l'échantillon n°3, dont la surface spécifique est pratiquement égale à celle calculée par additivité.

La contribution de la surface spécifique du kieselguhr dans le développement de la surface du catalyseur doit être sensiblement la même pour ces deux échantillons. En effet, les deux sortes de support employées ont pratiquement la même surface spécifique et ne diffèrent que par la "réactivité" de l'un d'eux.

Ainsi la surface spécifique initiale du support ne détermine pas, à elle seule, la surface spécifique du catalyseur après la réduction. La "réactivité" du support semble intervenir également.

Seul l'échantillon n°5 contenant du kieselguhr traité aux acides présente avant et après la réduction une surface spécifique plus grande que celle calculée par additivité et diffère en cela des catalyseurs n°3 et 4. Le kieselguhr du catalyseur n°5 contient le gel de silice formé par le traitement acide; ce gel a une surface spécifique importante et il est susceptible de réagir avec l'hydroxyde de nickel. Il semble donc que c'est dans le cas de l'échantillon n°5 que sont réunies les conditions les plus favorables pour la formation des hydrosilicates de structure feuilletée signalés par de Lange et Visser (22) et par Craxford (19). Ce catalyseur est aussi celui des trois masses examinées qui fait preuve du meilleur rendement en synthèse, ce qui est en accord avec les observations de F. Fischer (31) de Craxford (19) et d'Anderson (9). Signalons également le fait (qui peut être fortuit) que le rendement en synthèse est d'autant meilleur que la surface spécifique du catalyseur réduit est plus importante.

Comme la présence de l'hydroaluminate dans nos catalyseurs ne permet pas de distinguer nettement le degré de l'influence du kieselguhr en tant que fournisseur de silice pour la formation d'hydrosilicate et le développement de la surface spécifique, nous avons préparé un échantillon sans alumine contenant le kieselguhr traité aux acides. La surface spécifique de ce catalyseur augmente de 60 à 124 m²/g. du fait du traitement thermique réducteur au cours duquel se forme l'hydrosilicate. La surface spécifique de l'échantillon analogue sans kieselguhr (n°8 Tableau VI-4) est de 2 m²/g environ après la réduction. Le dépôt de 2 m² de nickel sur la surface du kieselguhr ne saurait expliquer l'augmentation de la surface spécifique qui devrait rester additive [Ries (54)]. Il faut donc tenir compte avec de Lange et Visser (22) de la formation des feuillets dispersés d'hydrosilicate, qui seule explique l'augmentation de la surface spécifique.

Enfin, un rôle également important joué par tout support de kieselguhr est celui qui consiste à maintenir au cours de la réduction le volume occupé par le catalyseur.

Ainsi les catalyseurs ne contenant pas de support occupent après réduction un volume égal à environ la moitié du volume initial.

CHAPITRE V

L'HYDROALUMINATE DE NICKEL DANS LA SYNTHÈSE FISCHER

La facilité de formation de l'aluminate hydraté de nickel au cours de la précipitation par une base des nitrates ou chlorures de nickel et d'aluminium avait été récemment montré par Mme Longuet-Escard (39). Trambouze (64) a mis en évidence la présence d'hydroaluminate de nickel dans les catalyseurs Fischer utilisés au cours de cette étude et a examiné leur structure et activité en synthèse. Aussi il nous a paru nécessaire d'entreprendre l'étude de ces composés et de reconnaître leur apport dans la texture d'un catalyseur Fischer complexe.

L'aluminate de nickel Al_2O_3 , $2 NiO$, nH_2O étant le mieux connu (39) (41) et ayant été reconnu capable de fonctionner en synthèse Fischer (68) il a fait l'objet des études de Trambouze (66) et c'est sur ce composé que nous avons fixé notre choix. Il a été préparé par cet auteur selon la méthode de Mme Longuet-Escard (l.c.) consistant en une coprécipitation par la soude d'un mélange d'hydroxydes de nickel et d'aluminium à partir d'une solution de leurs nitrates.

I - L'eau de constitution de l'hydroaluminate de nickel -

Il nous a paru d'abord intéressant de déterminer le nombre de molécules d'eau de constitution de cet hydrate.

On connaît les difficultés que présente une telle détermination pour certains composés minéraux. En effet, dans de nombreux cas, un séchage prolongé à l'étuve sous pression atmosphérique est tout à fait inefficace pour provoquer le départ complet de l'eau d'adsorption ou d'hygroscopicité [voir p. ex. (12)] et il semble que cette difficulté augmente avec l'état de division ou la porosité du composé; c'est notamment le cas de certains charbons (3).

Par ailleurs l'étude sous la pression atmosphérique de la courbe de perte de poids en fonction de la température peut accuser un départ d'eau tout à fait continu. C'est le cas de la muscovite à l'état de très petits cristallites expérimentés par H. Longchambon (38). Ce même minéral en paillettes clivées dans un gros cristal homogène a donné à cet auteur une courbe de déshydratation correspondant à un hydrate bien défini.

D'autre part, pour des hydroxydes à structure de brucite, les groupes OH sont fixés de façon assez lâche (45) et leur départ peut avoir lieu avant la désorption complète de l'eau adsorbée.

Le phénomène ne semble pas être le même si on opère sous un vide poussé (10^{-4} mm Hg). Nous avons montré au Chapitre III que dans le cas des montmorillonites le départ de l'eau d'adsorption peut déjà être total dès 90° , à condition de faire durer ce traitement pendant un temps suffisant. A 170° - 180° la vitesse de départ de cette eau est suffisamment grande pour que le traitement sous vide ne demande pas plus de quelques heures.

Enfin, s'il s'agit des substances dont l'eau est le seul constituant éliminable par calcination à l'air à 900° (tout constituant de la substance doit

conserver le même degré d'oxydation) la "perte au feu" représente l'ensemble de l'eau de constitution et de l'eau d'adsorption.

Il suffit donc de prendre deux échantillons d'aluminate de nickel hydraté, de faire subir au premier un chauffage à 900° à l'air permettant de déterminer l'eau totale, et de soumettre le second au traitement sous vide décrit plus haut, permettant de déterminer l'eau d'adsorption seule. La différence entre les pertes de poids ainsi obtenues correspond à l'eau de constitution du composé.

Cette méthode qui nous a déjà permis de vérifier qu'une montmorillonite naturelle contient deux molécules d'eau de constitution par maille et de déterminer le nombre de molécules d'eau de constitution d'une montmorillonite ayant subi un traitement thermique ou une attaque acide, s'est révélée tout aussi efficace dans le cas présent.

La perte au feu de l'aluminate $\text{Al}^2\text{O}_3, 2\text{NiO}, n\text{H}_2\text{O}$ est de 38,2%, alors que le traitement sous vide à 100° comme à 170° lui fait subir une perte de poids de 11,9%. La différence 26,3 % correspond à 5,96 donc pratiquement 6 molécules d'eau par molécule d'aluminate $\text{Al}^2\text{O}_3, 2\text{NiO}$, de sorte que la formule de l'aluminate hydraté est : $\text{Al}^2\text{O}_3, 2\text{NiO}, 6\text{H}_2\text{O} (+)$.

Ce résultat a été confirmé par Trambouze (66) qui a trouvé le même nombre de molécules d'eau de constitution par une méthode entièrement différente.

Une étude complémentaire montre que le départ de l'eau de constitution de l'aluminate est déjà sensible à 210° sous vide et à 250° sous pression atmosphérique. A 450° la perte de poids est la même que celle observée à 900° (tableau VIII).

II- Evolution de la texture de l'hydroaluminate -

Dans le tableau VIII dont les différentes colonnes ont la même signification que celles des tableaux VI, figurent les résultats concernant l'hydroaluminate de nickel décrit plus haut, dont les échantillons ont été soumis à divers traitements.

La composition de deux hydroaluminates étudiés est la même. Les diagrammes de rayons X sont identiques et révèlent une structure feuilletée à empilement bien ordonné [Trambouze (65)]. La seule différence entre les deux échantillons semble être l'absence de surface spécifique un peu importante dans la seconde préparation qui a subi une ébullition très prolongée.

L'évolution de la surface spécifique de l'hydroaluminate de nickel que traduisent les valeurs figurant dans les dernières colonnes du Tableau VIII

(+) Mme Longuet-Escard nous avait communiqué que l'aluminate de nickel est susceptible de contenir des ions NO_3^- impossibles à éliminer par lavage. Nous étions donc amenés à effectuer le dosage par la potasse des vapeurs nitreuses qui pourraient se dégager lors d'un traitement thermique et fausser ainsi l'estimation de l'eau de constitution. Ce dosage a révélé qu'une perte de poids de 0,18 % seulement est due au départ de vapeurs nitreuses; cette dose infime n'influe pratiquement pas sur le résultat du calcul précédent.

Tableau VIII

Catalyseur	Traitement	Perte de poids %	Densité à l'hélium	Surface spécifique (m ² /g.)	
				A	B
1. Hydroaluminate de nickel Al ² O ³ , 2NiO, 6H ² O	Désorption sous vide à 100°	11,9	2,56	88	88
	Désorption sous vide à 170°	11,9	2,28	48	48
	Désorption sous vide à 220°	21,5	2,64	181	160
	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°.....	39,2	-	301	206
	Traitement à l'air à 450° et désorption sous vide à 150°	38,2	-	331	230
	Traitement à l'air à 450°, réduction à 450° et désorption sous vide à 150°.....	43,7	-	206	131
	Calcination à l'air à 900°	38,2	-	53	37
2. Hydroaluminate de nickel ayant subi une ébullition très prolongée.	Désorption sous vide à 150°	15,1	2,68	13,3	13,3

montre que le traitement sous vide à 170° est déjà capable de produire une diminution de la surface du produit desséché mais non deshydraté. En effet, la surface spécifique qui est de 88 m²/g. pour l'échantillon chauffé à 100° sous vide diminue de 50% pour un autre échantillon chauffé à 170°. Les deux échantillons accusent cependant une perte de poids identique correspondant à la perte de l'eau d'adsorption. Nous pensons que le chauffage à 170° sous vide provoque une réorganisation de l'arrangement parallèle des feuillets (que pourrait mettre en évidence une étude approfondie, mais très délicate, des diagrammes de rayons X) plutôt qu'un frittage de la substance.

Le départ de l'eau de constitution s'accompagne d'une augmentation très importante de la surface spécifique de l'hydroaluminate qui mesure 160 m²/g. quand il a perdu 40% de cette eau. La surface spécifique maxima est atteinte pour la perte totale de l'eau de constitution. Dans le cas des montmorillonites nous avons vu par contre que le traitement thermique entraîne également la perte d'une partie de l'eau de constitution, mais ce départ est souvent accompagné d'une diminution de la surface spécifique de l'argile.

Tandis que l'aluminate de nickel original a une couleur vert clair, il prend une couleur noire lorsqu'il a été chauffé à 450° soit sous vide, soit sous pression atmosphérique. La perte de poids qui est alors la même que celle

obtenue par calcination à 900° indique que le composé est privé de son eau de constitution. L'augmentation de la surface spécifique, ainsi que la couleur noire, semblent être alors l'indice d'un état très divisé et non d'une décomposition avec libération d'oxyde de nickel brun foncé. Cette hypothèse est confirmée : 1° par le diagramme de rayons X [Trambouze (68)] qui est peu modifié et n'accuse ni la dispersion de feuillets ni la présence d'alumine ou d'oxyde de nickel libres, 2° par la faible différence entre les pertes de poids mesurées quand l'aluminate est chauffé à 450° soit dans un courant d'air, soit dans un courant d'hydrogène.

Si le nickel était à l'état d'oxyde non combiné, dans l'hydrogène il serait entièrement réduit à cette température et cette réduction élèverait la perte de poids à 45,2 %; alors qu'elle est seulement de 39,2 %, ce qui correspond au passage à l'état métallique de 14 % du nickel contenu dans l'aluminate. La masse obtenue est un bon catalyseur de la synthèse Fischer (67). Cette difficulté de réduction ne peut s'interpréter qu'en admettant que l'oxyde de nickel est toujours engagé dans une combinaison avec l'alumine [cf. de Lange et Visser (22) Craxford (20)].

Quelle qu'en soit l'explication, la constatation qui s'impose est que l'aluminate de nickel soumis à un traitement réducteur par l'hydrogène à 450° et de ce fait devenu apte à fonctionner en synthèse Fischer, contient peu de nickel métallique (14 %). Trambouze est arrivé aux mêmes conclusions par l'étude du diagramme des rayons X de l'aluminate "réduit" (65). Aussi M. Perrin a-t-il soumis au test de la synthèse Fischer (50) un aluminate de nickel chauffé à 450° dans un courant d'air et ne contenant pas de nickel réduit. Ce produit s'est révélé absolument inefficace pour la production de méthane ou d'hydrocarbures condensables.

Par contre un aluminate chauffé tout d'abord à 450° dans un courant d'air comme précédemment, et ensuite réduit par l'hydrogène à la même température, présente une perte de poids totale de 43,7 % correspondant au passage de 79 % du nickel à l'état métallique. Soumis au test de la synthèse Fischer, ce composé n'entraîne aucune production d'hydrocarbures liquides, mais il se forme des quantités importantes d'eau et le taux de contraction du gaz de synthèse est égal à 0,8, ce qui démontre sans ambiguïté un fonctionnement modéré en synthèse Sabatier.

Enfin l'aluminate calciné à l'air à 900° possède une couleur vert foncé et accuse une importante diminution de surface spécifique résultant du frittage dû à la calcination. Il est privé de l'eau de constitution et son diagramme des rayons X est celui d'un spinelle (66).

Contrairement à toute attente le traitement de l'aluminate par l'hydrogène à 450° entraîne une augmentation un peu moins importante de la surface spécifique que celle provoquée par le traitement dans un courant d'air à la même température. La surface spécifique diminue également beaucoup si, après avoir chauffé l'aluminate à 450° dans un courant d'air, on lui fait subir la réduction par l'hydrogène à 450° qui ramène à l'état métallique une fraction plus importante du nickel (79 %). Cet élément, régulièrement réparti dans un aluminate non réduit doit subir une agglomération consécutive à la diminution de la surface spécifique (20) du composé réduit. D'après Mc Cartney et Anderson (40) cette agglomération peut aller jusqu'à la formation de cristaux. Elle semble être préjudiciable à l'activité Fischer car la masse de contact ne fonctionne qu'en synthèse Sabatier.

Il se confirme ainsi d'après ces observations que la présence de nickel métallique est nécessaire pour que le composé présente l'aptitude à la synthèse Fischer, mais l'importance de la fraction réduite de l'oxyde de nickel semble intervenir moins que l'état de dispersion ou de répartition de ce métal réduit. En effet, les 14% de nickel métallique sont probablement plus dispersés sur les 200 m² de surface du catalyseur actif en synthèse que ne le sont les 79% de nickel sur les 130 m² de surface du catalyseur inactif. Ces constatations rejoignent celles de Michel et coll. (46) qui par l'étude des propriétés thermomagnétiques et de l'activité catalytique des catalyseurs Fischer au nickel sont arrivés à la conclusion qu'un certain état de finesse de grains de nickel est nécessaire pour avoir une bonne activité en synthèse Fischer.

CHAPITRE VI

ADSORPTION CHIMIQUE D'OXYDE DE CARBONE

Emmett et Brunauer (23) ont mis en évidence le fait que sur un catalyseur dont le constituant principal est le fer réduit, l'oxyde de carbone donne lieu simultanément à basse température (-183°) à une adsorption physique multimoléculaire sur toute la surface et à une adsorption chimique unimoléculaire limitée à une fraction de la surface. Seul l'oxyde de carbone adsorbé physiquement se désorbe facilement à une température supérieure (-78°). Une seconde adsorption réalisée à la température initiale (-183°) après cette désorption ne met plus en jeu que les forces de Van der Waals. Les deux isothermes ainsi obtenues sont parallèles et la différence entre les volumes d'oxyde de carbone adsorbés correspond au volume de ce gaz adsorbé chimiquement. Ce volume est sensiblement constant dès le commencement de la portion linéaire des isothermes. Sur un catalyseur de synthèse d'ammoniac dont l'élément actif est le fer et dont les promoteurs sont l'alumine et l'oxyde de potassium, l'oxyde de carbone ne s'adsorbe chimiquement que sur le constituant métallique. Emmett et Brunauer ont pu ainsi relier l'adsorption chimique de ce gaz à la fraction de la surface occupée par les atomes de fer réduit.

Comme les propriétés physiques de l'oxyde de carbone et de l'azote, y compris l'aire de la section moyenne de leur molécule dans l'adsorbat physique, sont presque identiques, Anderson (5) a récemment montré que les isothermes d'adsorption d'azote à -195° sont superposables aux isothermes d'adsorption physique d'oxyde de carbone à la même température. Nous l'avons également vérifié au cours de l'étude des kieselguhrs (cf. fig. 5). La différence entre l'isotherme d'oxyde de carbone résultant des adsorptions physique et chimique de ce gaz, et l'isotherme d'adsorption d'azote qui est uniquement physique, définit le volume d'oxyde de carbone fixé par adsorption chimique (5).

Dans le cas des catalyseurs Fischer d'Anderson (5) (7) cet auteur a montré qu'il est indispensable que le cobalt soit au moins partiellement réduit pour qu'il y ait adsorption chimique d'oxyde de carbone. Avec Emmett il admet que le rapport du volume d'oxyde de carbone chimiquement adsorbé à -195° au volume de la couche unimoléculaire d'azote adsorbé physiquement fournit un indice caractérisant la fraction de la surface totale occupée par les atomes de cobalt réduit.

Les figures 23 et 24 représentent les isothermes de ces gaz à -195° sur deux de nos catalyseurs. Dans le cas de la figure 23, l'isotherme d'oxyde de carbone se place au-dessus de celle d'azote, montrant ainsi qu'il y a adsorption chimique du premier de ces gaz sur le catalyseur. Les isothermes des deux gaz se superposent par contre dans le cas de la figure 24; le second catalyseur est donc incapable d'adsorber chimiquement de l'oxyde de carbone.

Le tableau IX fournit pour les différents catalyseurs étudiés dans les chapitres IV et V, les volumes V_{CO} d'oxyde de carbone adsorbé chimiquement par gramme de catalyseur, volumes déterminés par la différence entre l'isotherme d'adsorption totale d'oxyde de carbone et celle d'adsorption physique d'azote à -195° . Les autres colonnes fournissent le volume (V_m) d'azote nécessaire pour l'établissement d'une couche unimoléculaire et le rapport V_{CO}/V_m .

Catalyseur	Traitement	$V_{H_2}/g.$ cm ³	$V_{CO}/g.$ cm ³	V_{CO}/V_m
1. Catalyseur sans kieselguhr n'ayant pas subi l'ébullition.	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	17,8	11,5	0,65
2. Catalyseur sans kieselguhr ayant subi l'ébullition.	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	18,9	10,1	0,53
3. Catalyseur Fischer contenant le Filter-Cel brut (C.I.46)	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	14,4	5,0	0,35
4. Catalyseur Fischer contenant le Filter-Cel traité au carbonate de sodium (C.I.46')	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	20,5	11,1	0,54
5. Catalyseur Fischer contenant le Filter-Cel traité aux acides n'ayant pas subi l'ébullition. (C.I.42')	Désorption sous vide à 20° ..	28,0	0	0
	Désorption sous vide à 150° ..	29,9	0	0
	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	26,8	10,3	0,39
6. Catalyseur Fischer contenant le Filter-Cel traité aux acides ayant subi l'ébullition. (C.I.42)	Désorption sous vide à 150° ..	36,3	6,2	0,17
	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	32,1	3,5	0,11
7. Aluminate de nickel $Al_2O_3, 2NiO, 6H_2O$	Désorption sous vide à 100° ..	20,2	4,2	0 0,21
	Désorption sous vide à 220° ..	41,5	7,8	0 0,19
	Réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	69,2	16,3	14 0,24
	Traitement à l'air à 450° et désorption sous vide à 150° ..	76,0	12,5	0 0,16
	Traitement à l'air à 450°, réduction à 450° et désorption sous vide à 150°	47,3	0	79 0
	Calcination à 900°	12,1	0	0 0

Il est clair que certains des produits examinés, tels que le catalyseur Fischer ayant subi l'ébullition (échantillon n°6) et l'aluminate de nickel (échantillon n°7) sont capables de présenter le phénomène d'adsorption chimique

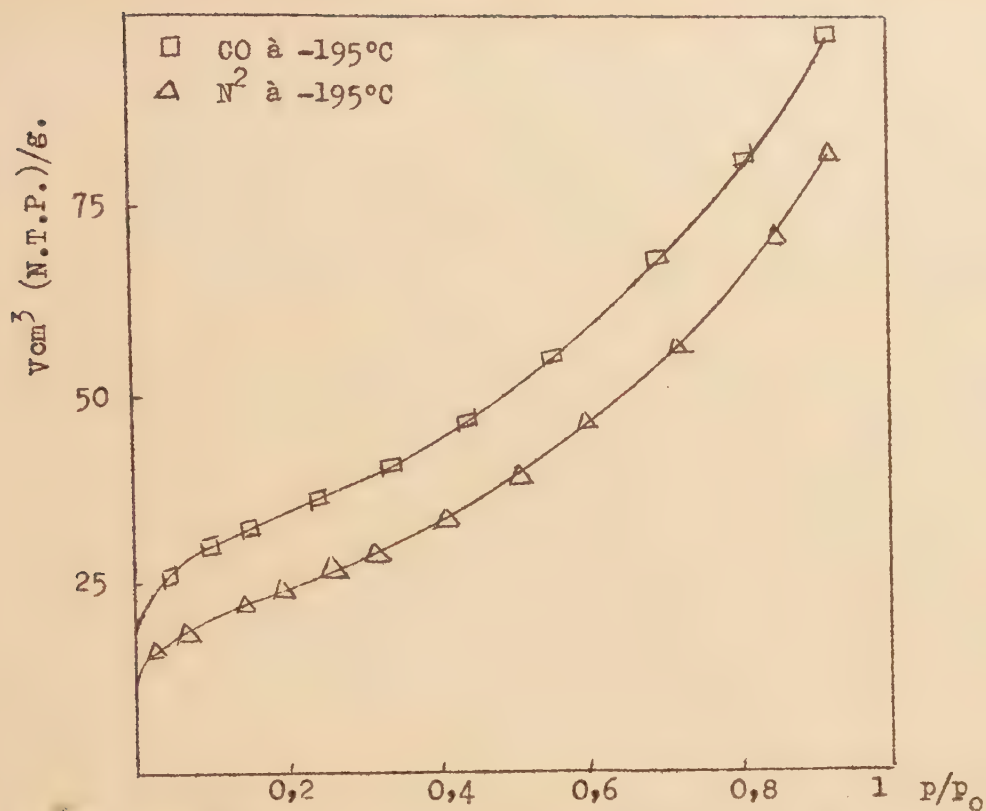


Fig.23. Isothermes d'adsorption d'azote et d'oxyde de carbone sur le catalyseur réduit C.I.46'

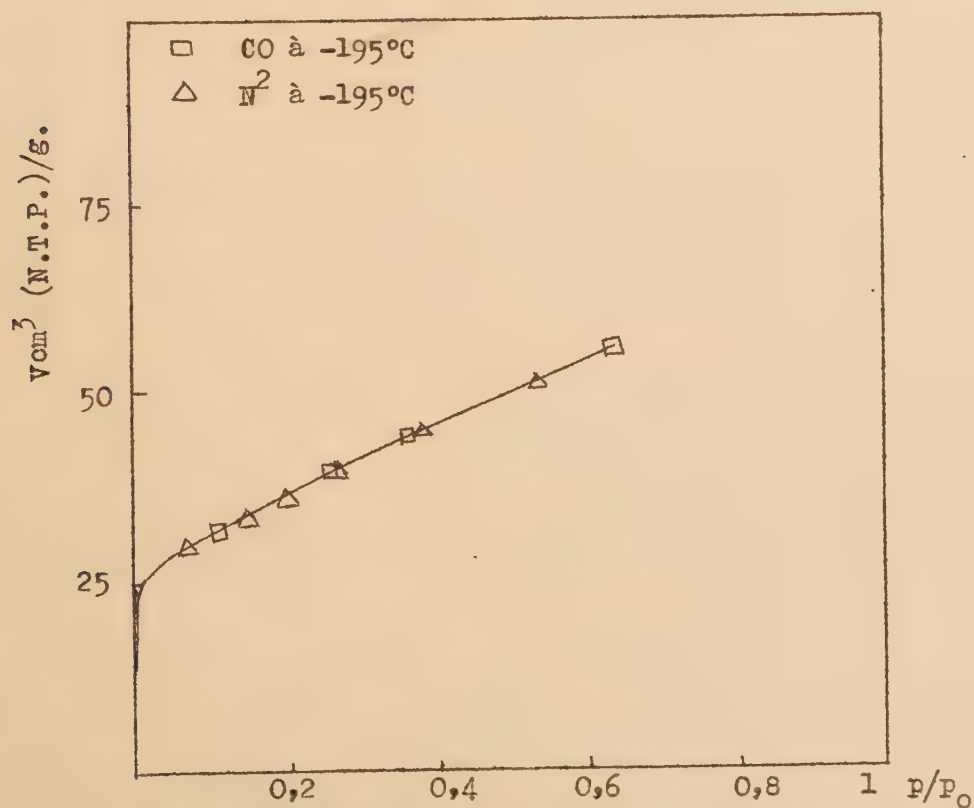


Fig.24. Isothermes d'adsorption d'azote et d'oxyde de carbone sur le catalyseur non réduit C.I.42'

d'oxyde de carbone avant tout traitement réducteur donnant naissance à des atomes métalliques. Le catalyseur n°5, également non réduit mais n'ayant pas subi l'ébullition et de ce fait exempt d'aluminate n'adsorbe pas chimiquement l'oxyde de carbone. Il semble donc bien qu'il faille attribuer à l'aluminate de nickel la responsabilité de l'adsorption chimique de ce gaz par les catalyseurs Fischer non réduits. De même l'aluminate de nickel chauffé à 450° dans un courant d'air donc ne contenant pas de nickel métallique, présente le phénomène d'adsorption activée d'oxyde de carbone, qui disparaît pour l'échantillon calciné à 900° (spinnelle).

Cependant la valeur la plus élevée du rapport V_{CO}/V_m est fournie par l'échantillon n°1 réduit, ne contenant pas de kieselguhr et n'ayant pas été soumis à l'ébullition, donc exempt d'hydroaluminate de nickel. L'échantillon n°2 identique au n°1 mais ayant subi l'ébullition et contenant de ce fait de l'hydroaluminate de nickel, fournit une valeur du rapport V_{CO}/V_m un peu plus faible. Dans le premier cas tout le nickel, primitivement à l'état de carbonate basique, est probablement réduit à l'état métallique, alors que dans le second cas une fraction du nickel engagé dans la combinaison avec l'alumine peut échapper à la réduction (Chapitre V) et rester à l'état d'hydroaluminate. Il semble ainsi que le nickel réduit adsorbe chimiquement davantage d'oxyde de carbone que l'hydroaluminate.

Il ressort de cette étude que la présence de nickel métallique dans nos catalyseurs Fischer n'est pas nécessaire pour qu'il y ait adsorption chimique d'oxyde de carbone.

Le comportement des catalyseurs réduits est non moins significatif. Ainsi l'hydroaluminate chauffé à 450° dans une atmosphère réductrice (H^2) et contenant 14% de nickel métallique (Chapitre V) fournit une valeur assez importante du rapport V_{CO}/V_m , alors que l'hydroaluminate chauffé d'abord dans un courant d'air et ensuite dans un courant d'hydrogène, bien qu'il contienne 79% de nickel réduit, n'adsorbe pas chimiquement l'oxyde de carbone. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la migration du nickel réduit à l'intérieur de la phase solide, et l'activité notable de cet échantillon en synthèse Sabatier (Chapitre V) serait due à la fraction non réduite de l'hydroaluminate. Cependant s'il n'y a pas impossibilité à ce que des catalyseurs non réduits catalysent la réaction Sabatier, il est douteux qu'ils le fassent à 200°.

Enfin l'hydroaluminate de nickel simplement chauffé à 450° dans un courant d'air, ne contenant donc pas de nickel métallique et inactif en synthèse, donne une valeur du rapport V_{CO}/V_m peu inférieure à celle fournie par l'hydroaluminate catalyseur de la synthèse Fischer contenant 14% de nickel réduit. L'aptitude d'une masse de contact à catalyser des réactions, dans lesquelles intervient l'oxyde de carbone (synthèse Fischer ou synthèse Sabatier) ne saurait donc dépendre directement de l'adsorption chimique d'oxyde de carbone à -195°.

Les échantillons n°3 et 4 qui ne se distinguent que par la nature du kieselguhr employé fournissent des valeurs du rapport V_{CO}/V_m sensiblement différentes; celle de l'échantillon n°4 exempt de silice "réactive" (Chapitre II) étant plus élevée. Ce fait semble être en accord avec les résultats d'Anderson (5) qui montrent que pour le catalyseur contenant le kieselguhr calciné le plus inerte chimiquement (Hyflo-Super-Cel), la valeur du rapport V_{CO}/V_m est plus élevée que pour le catalyseur préparé avec du kieselguhr non calciné.

Nous avons vu au Chapitre II qu'aucun échantillon de kieselguhr ne présente le phénomène d'adsorption chimique de l'oxyde de carbone. Or, le catalyseur contenant le kieselguhr chimiquement inerte (échantillon n°4) fournit une valeur du rapport V_{CO}/V_m sensiblement égale à celle du catalyseur sans support (échantillon n°2). Ces deux échantillons diffèrent par la grande quantité de silice inerte présente dans le catalyseur n°4. Celle-ci ne paraît pas par conséquent se trouver à la surface de ce catalyseur.

Ainsi que l'attestent les valeurs du rapport V_{CO}/V_m , le degré de présence du support à la surface du catalyseur semble augmenter dans l'ordre de la série : kieselguhr traité au carbonate, kieselguhr brut, kieselguhr traité aux acides. Cette série est également celle de la "réactivité" croissante des supports (Chapitre II) et de l'activité croissante des catalyseurs (5). Ceci souligne encore une fois les conclusions de Michel (46) sur la nécessité d'un état de dispersion élevée de nickel (due ici au kieselguhr) pour que la masse de contact soit douée d'une bonne activité catalytique.

Il résulte de l'étude de l'adsorption chimique d'oxyde de carbone, que pour les catalyseurs Fischer employés dans notre laboratoire, il est malaisé de relier la valeur du rapport V_{CO}/V_m à la fraction de la surface occupée par des atomes de nickel réduit, et d'en tirer des conclusions quant à l'importance de la surface chimiquement active. Notamment les catalyseurs dépourvus de nickel métallique sont aptes à fixer l'oxyde de carbone par adsorption chimique.

Si les résultats de cette étude sont plutôt décevants en ce qui concerne la recherche d'une mesure de la surface active, ils renseignent cependant sur la constitution des catalyseurs et notamment sur la répartition de différentes sortes de kieselguhr à la surface du catalyseur.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nos travaux ont été consacrés à l'étude de la texture et de la constitution de masses de contact aptes à la synthèse comme à la dégradation (cracking catalytique) des hydrocarbures aliphatiques et de leurs dérivés.

Nous avons montré que les mesures de surfaces spécifiques à l'aide de l'adsorption d'azote à basse température (méthode de Brunauer, Emmett et Teller) et celles d'adsorption chimique d'oxyde de carbone permettent non seulement de comparer certains catalyseurs entre eux, mais aussi d'obtenir des renseignements importants sur leur constitution.

Afin d'éliminer autant que possible le facteur "recette" dans la sélection et le prétraitement du kieselguhr utilisé comme support de catalyseurs Fischer, nous avons été amenés à définir la "réactivité" de ce support dont dépend la possibilité de combinaison avec les oxydes basiques, tel que celui de nickel ou cobalt, donc la formation des silicates de structure feuilletée décrits par de Lange et Visser. Nous avons montré que le traitement du kieselguhr par les acides minéraux, traitement réputé fournir des catalyseurs plus actifs que ceux préparés avec des kieselguhrs bruts ou calcinés, entraîne la formation d'un gel de silice "réactif" doté d'une surface spécifique importante.

L'étude de la montmorillonite dont les échantillons utilisés par nous ont été l'objet d'examen très complets, nous a montré que dans ce silicate de structure feuilletée à empilement ordonné, les surfaces internes des empilements réguliers de lamelles sont inaccessibles aux molécules non polaires d'azote et de butane. De ce fait la surface spécifique mesurée à l'aide de ces gaz est faible comparée à la surface totale. Il est apparu de plus que la présence de très faibles quantités d'eau adsorbée influe parfois énormément sur la surface accessible de ces argiles.

L'étude des montmorillonites "activées" par traitement acide a permis de constater que ce traitement qui a pour effet l'élimination plus ou moins poussée des constituants basiques de la terre sans qu'il y ait modification notable de la structure, entraîne également le départ d'une fraction importante du nombre des molécules d'eau de constitution et une augmentation de la surface accessible aux molécules d'azote. Les isothermes de butane sont de plus d'un type différent de celles d'azote et fournissent l'indice de la formation d'une texture poreuse, caractérisée par la prédominance de pores d'un rayon bien déterminé. Il se peut que l'action catalytique des montmorillonites activées, dans le cracking, la polymérisation et le raffinage des produits pétroliers, soit liée à cette texture poreuse particulière.

L'examen des catalyseurs Fischer contenant de l'alumine comme promoteur nous a révélé que la présence de l'hydroaluminate de nickel, composé à structure feuilletée à empilement ordonné formé au cours de la préparation du catalyseur, mis en évidence et étudié par Trambouze, entraîne une faible surface spécifique de la masse de contact. Cette constatation semble être en accord avec le phénomène d'inaccessibilité à l'azote des surfaces internes des particules constituées par l'empilement des feuillets parallèles, phénomène que nous avons mis en évidence dans le cas de la montmorillonite.

Par contre, pour des catalyseurs préparés dans des conditions particulières, entraînant l'absence d'arrangement ordonné de lamelles d'hydroaluminate, les surfaces spécifiques mesurées sont importantes. Elles peuvent résulter de l'accessibilité totale des aires superficielles des feuillets dispersés.

Il ressort de cette étude que le phénomène d'accroissement de la surface spécifique des catalyseurs Fischer par rapport à celle de leurs constituants pris séparément, mis en évidence par de Lange et Visser, peut ne pas être observé si les combinaisons de structure lamellaire formées accusent un arrangement parallèle dont la surface accessible est faible. Il semble par contre que les aires superficielles des catalyseurs soient importantes et notamment supérieures à celles que l'on peut calculer en supposant l'additivité des surfaces spécifiques des constituants, dans le cas où les feuillets des combinaisons formées sont dispersés.

Ainsi la mesure des surfaces spécifiques des substances à structure feuilletée paraît être capable de renseigner, indépendamment de l'examen aux rayons X, sur la présence ou l'absence d'empilement ordonné des lamelles.

Des catalyseurs analogues aux catalyseurs-gels d'Anderson, de surface spécifique importante, ont pu être également préparés toutes les fois que l'absence d'alumine ou la suppression d'une condition nécessaire à la mise en combinaison de ce constituant interdit la formation de l'hydroaluminate de nickel. Nous avons constaté que la surface spécifique de ces gels diminue du fait de leur réduction par l'hydrogène, comme Anderson l'avait déjà observé. Au contraire, pour les catalyseurs contenant des combinaisons de structure feuilletée, la réduction augmente notablement la surface spécifique. Ce phénomène semble donc être lié à la présence de la structure lamellaire qui, si elle n'est pas toujours directement responsable de l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur réduit, est susceptible d'éviter l'effondrement du réseau lors de réactions de dissociation et de réduction, comme d'entraîner la formation d'une texture poreuse.

Au cours de l'étude de l'hydroaluminate de nickel, dont le mode de préparation et la structure ont fait l'objet des études de Mme Longuet-Escard et de Trambouze, nous avons pu déterminer avec précision le nombre de molécules d'eau de constitution de cet hydrate, grâce à la méthode qui s'est déjà révélée féconde dans la détermination de l'eau de constitution des montmorillonites.

L'étude de la texture montre que la deshydratation de l'hydroaluminate s'accompagne d'une importante augmentation de la surface spécifique. La comparaison des évolutions de l'hydroaluminate chauffé dans une atmosphère réductrice ou non, avec son activité en synthèse, semble démontrer que l'activité de ce composé en synthèse Fischer, mise en évidence par Trambouze, dépend beaucoup plus de l'état de dispersion du nickel métallique, ce qui est en accord avec les conclusions de Michel, que de l'importance de la fraction de métal ramené à l'état élémentaire.

L'adsorption chimique d'oxyde de carbone qui a fourni à Emmett et à Anderson un moyen de mesure de la surface active de certains catalyseurs, ne nous a pas permis d'évaluer la fraction de la surface recouverte par des atomes de nickel métallique, car certains de nos catalyseurs non réduits présentent, comme les catalyseurs réduits, le phénomène d'adsorption chimique de l'oxyde de

carbone. Les résultats de cette étude renseignent cependant sur le recouvrement plus ou moins important du support de kieselguhr par d'autres constituants de nos catalyseurs.

Nous pensons ainsi avoir fourni une modeste contribution à l'étude de la constitution de certains catalyseurs. S'il nous semble voir un peu plus clair qu'il y a quelques cinq ans dans la constitution des catalyseurs de la synthèse Fischer, certaines des explications avancées ici demandent encore des confirmations et peuvent subir des modifications. Mais nous pensons surtout avoir montré de quelles précautions doit s'entourer la mise en oeuvre et l'interprétation des résultats de cette admirable méthode d'adsorption d'azote à basse température dont nous sommes redevables à P.H. Emmett et ses collaborateurs...

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.B.Anderson, J.A.C.S., 1946, 68, 686.
- (2) R.B.Anderson, Ind.Eng.Chem.An.Ed., 1946, 18, 156.
- (3) R.B.Anderson et P.H.Emmett, J.Phys.Coll.Chem., 1947, 51, 1308.
- (4) R.B.Anderson et W.K.Hall, J.A.C.S., 1948, 70, 1727.
- (5) R.B.Anderson, W.K.Hall et L.J.E.Hofer, J.A.C.S., 1948, 70, 2465.
- (6) R.B.Anderson, W.K.Hall, H.Hawlett et B.Seligman, J.A.C.S., 1947, 69, 3114.
- (7) R.B.Anderson, W.K.Hall, A.Krieg et B.Seligman, J.A.C.S., 1949, 71, 183.
- (8) R.B.Anderson, A.Krieg, B.Seligman et W.Tarn, Ind.Eng.Chem., 1948, 40, 2347.
- (9) R.B.Anderson, J.T.C.McCartney, W.K.Hall et L.J.E.Hofer, Ind.Eng.Chem.,
1947, 39, 1618.
- (10) R.M.Barrer, J.Chim.Phys., 1950, 47, 256.
- (11) R.A.Beebe, M.H.Polley, W.R.Smith et C.B.Wendell, J.A.C.S., 1947, 69, 2294.
- (12) J.Brocard, Comptes-Rendus, 1948, 226, 668.
- (13) S.Brunauer et P.H.Emmett, J.A.C.S., 1935, 57, 1754.
- (14) S.Brunauer et P.H.Emmett, J.A.C.S., 1937, 59, 2682.
- (15) S.Brunauer, P.H.Emmett et E.Teller, J.A.C.S., 1938, 60, 309.
- (16) S.Brunauer, L.S.Deming, W.E.Deming et E.Teller, J.A.C.S., 1940, 62, 1723.
- (17) M.V.Chapek et P.V.Zhuravel, Pedology (URSS), 1939, 11, 35.
- (18) E.Cheydan, Mémorial des Services Chimiques, 1944, 31, 332.
- (19) S.R.Craxford, Fuel in Science and Practice, 1947, 26, 119.
- (20) S.R.Craxford et A.Poll, J.Chim.Phys., 1950, 47, 253.
- (21) R.T.Davies, T.W.Dewitt et P.H.Emmett, J.Phys.Coll.Chem., 1947, 51, 1232.
- (22) J.de Lange, Röntgen Centenary Conference, London 1945.
J.de Lange et R.Visser, De Ingenieur, 1946, 58, 24.
- (23) P.H.Emmett et S.Brunauer, J.A.C.S., 1937, 59, 310.
J.A.C.S., 1937, 59, 1553.
- (24) P.H.Emmett, S.Brunauer et K.S.Love, Soil Science, 1938, 45, 57.
- (25) P.H.Emmett et M.Cinnes, J.Phys.Coll.Chem., 1947, 51, 1248.
- (26) P.H.Emmett et J.T.Kummer, J.Chim.Phys., 1950, 47, 67.
- (27) P.H.Emmett et T.W.Dewitt, J.A.C.S., 1943, 65, 1253.
- (28) J.Escard, J.Chim.Phys., 1950, 47, 113.
- (29) J.Escard, J.Mering et I.Perrin-Bonnet, J.Chim.Phys., 1950, 47, 234.
- (30) A.Farkas et H.W.Melville, Experimental Methods in Gas Reactions, p.161,
McMillan and Co., London 1939.

- (31) F.Fischer et H.Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 1930, 10, 313.
F.Fischer et K.Meyer, Brennst. Ch., 1931, 12, 225.
F.Fischer et H.Koch, Brennst. Ch., 1932, 13, 61.
- (32) R.Glaeser, Comptes-Rendus, 1946, 222, 1241.
- (33) W.D.Harkins et G.Jura, J.A.C.S., 1944, 66, 1366.
- (34) S.B.Hendricks, R.A.Nelson et L.T.Alexander, J.A.C.S., 1940, 62, 1457.
- (35) L.G.Joyner et P.H.Emmett, J.A.C.S., 1948, 70, 2359.
- (36) M.N.Koshurnikov, Ogneupory, 1940, 7, 320.
Khim.Referat Zhur., 1941, 4, 381.
- (37) I.Langmuir, J.A.C.S., 1918, 40, 1361.
- (38) H.Longchambon, Bull.Soc.Fr.Min., 1936, 59, 145.
Bull.Soc.Fr.Min., 1937, 60, 232.
- (39) J.Longuet, Comptes-Rendus, 1947, 225, 869.
Comptes-Rendus, 1948, 226, 579.
J.Chim.Phys., 1950, 47, 238.
- (40) J.T.McCartney et R.B.Anderson, J.Appl.Phys., 1947, 18, 902.
- (41) M.Mathieu, Bull.Soc.Chim.Fr., 1947, 1, 14.
J.Chim.Phys., 1950, 47, 223.
- (42) M.Mathieu, Communication personnelle.
- (43) M.Mehmel, Chem.Erde, 1937, 11, 1.
Neues Jahrb.Mineral.Geol.Ref., 1937, 1, 391.
- (44) J.Mering, Trans.Farad.Soc., 1946, 42B, 205.
Bull.Soc.Chim.Fr., 1949, 16, (V), 218D.
- (45) J.Mering, J.Chim.Phys., 1950, 47, 120.
- (46) A.Michel, G.Le Clerc et R.Bernier, J.Chim.Phys., 1950, 47, 269.
- (47) M.A.Nay et J.L.Morrison, Canad.J.Res., 1949, 27, 205.
- (48) E.Pernoux, Comptes-Rendus, 1949, 228, 1646.
- (49) M.Perrin, Comptes-Rendus, 1948, 227, 476.
J.Chim.Phys., 1950, 47, 262.
- (50) M.Perrin, Thèse, Lyon 1948.
- (51) L.M.Pidgeon, Canad.J.Res., 1935, 12, 41.
- (52) M.Prettre, J.Chim.Phys., 1950, 47, 99.
- (53) M.Prettre, Ch.Eichner et M.Perrin, Comptes-Rendus, 1947, 224, 278.
- (54) E.Ries, R.A.Van Nordstrand et J.W.Teter, Ind.Eng.Chem., 1945, 37, 311.
- (55) H.Schlüter, Z.Phys.Chem., 1931, AI53, 68.

- (56) A. Stock, Z. Elektrochem., 1923, 29, 354.
- (57) S. Teichner, Comptes-Rendus, 1947, 225, 1337.
- (58) S. Teichner, Comptes-Rendus, 1948, 227, 392.
- (59) S. Teichner, Comptes-Rendus, 1948, 227, 427.
- (60) S. Teichner, Comptes-Rendus, 1948, 227, 478.
J. Chim. Phys., 1950, 47, 244.
- (61) S. Teichner, Comptes-Rendus, 1949, 228, 1644.
J. Chim. Phys., 1950, 47, 229.
- (62) S. Teichner et E. Pernoux, Comptes-Rendus, 1950, 230, 1063.
- (63) W. Thomson, Phil. Mag., 1871, 42, (4), 448.
- (64) Y. Trambouze, Comptes-Rendus, 1948, 227, 971.
Comptes-Rendus, 1949, 228, 1432.
- (65) Y. Trambouze, J. Chim. Phys., 1950, 47, 258.
- (66) Y. Trambouze, Thèse, Lyon 1950.
- (67) Y. Trambouze et M. Perrin, Comptes-Rendus, 1949, 228, 1015.
- (68) Y. Trambouze et M. Perrin, J. Chim. Phys., 1950, 47,
- (69) F. P. Treadwell et M. Boll, Manuel de Chimie Analytique, Tome 11, p. 466,
Dunod Ed., 1943.
- (70) R. Visser, J. Chim. Phys., 1950, 47, 241.
- (71) E. R. Weaver et M. Shepherd, J. A. C. S., 1928, 50, 1829.
- (72) E. O. Wiig et A. Juhola, J. A. C. S., 1949, 71, 561.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la faculté :

APPLICATION DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A LA MESURE DES SURFACES
SPECIFIQUES DES SUBSTANCES FINEMENT DIVISEES

Vu :

Les Membres du Jury :

M. LONGCHAMBON

PRETTRE

BERNARD

Vu et approuvé :

Le Doyen de la faculté des sciences .

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 3 Octobre 1950

Le Recteur :

A. ALLIX
